ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

10. BAND, HEFT 1

MIT 16 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben September 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen,** die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser Wilhelm-Straße 7a.

Über den Raman-Effekt an Lösungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$.

Von

H. Braune und G. Engelbrecht.

(Eingegangen am 17. 7. 30.)

Es werden Beobachtungen über den Raman-Effekt an Lösungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ mitgeteilt. Cadmiumhalogenide ergaben im Gegensatz zu Quecksilberhalogeniden in wässeriger Lösung keinen Effekt.

Der Raman-Effekt als ausgesprochenes Molekülphänomen kann mit Vorteil als Kriterium für den molekularen Zustand gelöster Stoffe verwendet werden. Bereits kurz nach Auffindung des Effekts konnte z. B. Ramakrishna Rao[1]) zeigen, dass in wässeriger Salpetersäure hoher Konzentration ausser den für das Nitration charakteristischen Linien weitere Linien auftreten, für die das Molekül HNO_3 verantwortlich gemacht werden muss, eine Erscheinung, die neuerdings auch quantitativ[2]) untersucht worden ist.

Im folgenden wird über die Ergebnisse einiger Versuche berichtet, die wir mit Lösungen von Salzen der zweiten Gruppe, im besonderen an Quecksilbersalzen erhalten haben. Für letztere bestand ja von vornherein auf Grund der nach den älteren Methoden gewonnenen Erfahrungen grosse Wahrscheinlichkeit für einen relativ geringfügigen Dissoziationsgrad.

Versuchsanordnung nach Wood. Quecksilberlampe 220 Volt. Spektrograph: kleiner Fuesscher Glasspektrograph 1:5, Platten Herzog Orthoisodux. Die Lichtstärke der Anordnung war so gut, dass z. B. das Benzolspektrum nach 5 Minuten mit allen von Dadieu und Kohlrausch gefundenen Linien erschien, das Wasserspektrum mit den charakteristischen Doppelbanden wurde bei $^1/_2$stündiger Exposition sehr schön erhalten.

1. $HgCl_2$.

$HgCl_2$ (Kahlbaum) wurde durch Destillation nochmals gereinigt, bei Zimmertemperatur in destilliertem Wasser zur Sättigung (Konzentration etwa 0·5 Molproz.) gelöst und durch Membranfilter filtriert. Es wurden zwei Aufnahmen mit je 7 Stunden Belichtungszeit aus-

[1]) Ramakrishna Rao, Nature **124**, 762. 1929. [2]) Ramakrishna Rao, Pr. Roy. Soc. **127**, 279. 1930.

g.W.

gemessen. Eine Anzahl von Linien wurden gefunden, die mit einer RAMAN-Frequenz von $\nu = 320$ den Erregerlinien $\lambda = 4358{\cdot}6$, $4046{\cdot}8$ zugeordnet werden konnten, wobei für beide Erregerlinien sowohl STOKESsche wie anti-STOKESsche Linien zu beobachten waren. Um zu untersuchen, ob bei grösserer Konzentration noch weitere RAMAN-Frequenzen auftreten, wurden einige Versuche mit Lösungen angestellt, die bei höherer Temperatur (etwa 70°, Konzentration etwa 1·2 Molproz.) gesättigt war. Die heisse Lösung liess sich durch Membranfilter schlecht filtrieren; sie wurde deshalb so hergestellt, dass zunächst kalt bis zur Sättigung gelöst wurde. Die Lösung wurde filtriert und im Vakuum der Wasserstrahlpumpe so lange eingedampft (wobei sich natürlich $HgCl_2$ abschied), dass beim Erwärmen eine Lösung entstand, die bei etwa 70° C gesättigt war. Während der Aufnahmen wurde durch das das Beobachtungsgefäss umgebende Rohr Wasser von 95° durchgeleitet. Bei diesen Aufnahmen trat ein Übelstand etwas störend in Erscheinung, der sich gelegentlich auch bei den Aufnahmen bei Zimmertemperatur unangenehm bemerkbar gemacht hatte. Es bildete sich häufig nach einiger Zeit eine Trübung, herrührend von spurenhafter Kalomelabscheidung. Durch Zusatz von ein wenig Chlorwasser liess sich diese Störung beseitigen. Das Ergebnis der Aufnahmen mit der mehr als doppelt so grossen Konzentration war, dass lediglich die schon gefundene RAMAN-Frequenz von 320 cm^{-1} als STOKESscher Trabant einer weiteren Erregerlinie (3650·3) mit sehr geringer Intensität aufgefunden wurde. Neue RAMAN-Frequenzen traten nicht auf.

Die Beobachtungen an wässerigen Lösungen sind in Tabelle 1 vereinigt. st. und ast. bedeuten STOKESsche bzw. anti-STOKESsche Trabanten.

Tabelle 1. $HgCl_2$ in Wasser.

Platte Nr.	Lösungsmittel		Erregerlinie $\lambda = 4358{\cdot}6$ $\nu = 2294{\cdot}3$	$\Delta\nu = \nu'$	Erregerlinie $\lambda = 4046{\cdot}8$ $\nu = 24711$	$\Delta\nu = \nu'$	Erregerlinie $\lambda = 3650{\cdot}3$ $\nu = 27395$	$\Delta\nu = \nu$
10	Wasser 25°	st.	22628	315	24384	327	—	—
		ast.	23240 *	297	25030	319	—	—
12	„ 25°	st.	22628	315	24387	324	—	—
		ast.	23260	317	25025	314	—	—
13	„ 95°	st.	22630	313	24383	328	27095 *	300
		ast.	23271	328	25040	329	—	—
17	„ 95°	st.	22626	317	24393	318	27081 *	314
		ast.	23273	330	25028	317	—	—

Die Versuche mit $HgCl_2$ wurden auf Essigester als Lösungsmittel ausgedehnt, da es von Interesse war festzustellen, ob die gleiche RAMAN-Frequenz unabhängig vom Lösungsmittel auftrat und ob nicht bei der hier viel höheren erreichbaren Konzentration (14 Molproz.) neue RAMAN-Frequenzen beobachtet werden. Die Lösungen wurden hergestellt durch Auflösen des gereinigten $HgCl_2$ bis zur Sättigung mit nachfolgender Filtration durch Papierfilter, da Lösungen, die durch Membranfilter filtriert waren, ein starkes Kontinuum ergaben. Die filtrierten Lösungen zeigten zwar bei Belichtung nach kurzer Zeit Trübungserscheinungen, nach häufigem Filtrieren und Wiederbelichten resultierten aber schliesslich Lösungen, die viele Stunden hindurch vollkommen einwandfrei blieben. Die Aufnahmen wurden mit 30′ und 1 Stunde Belichtungszeit gemacht. Ausgemessen wurde die Platte mit 30′ Exposition, da bei 1 Stunde bereits der kontinuierliche Grund recht stark war. Die dem $HgCl_2$ zukommenden Linien wurden durch Vergleich mit auf der gleichen Platte gemachten Aufnahmen des reinen Esters festgestellt. Neue RAMAN-Frequenzen gegenüber den Aufnahmen in wässeriger Lösung traten nicht auf. Die dort gefundene Frequenz wurde auch in Essigester beobachtet und wurde hier auch als STOKESscher und anti-STOKESscher Trabant zu 4078·1 gefunden. Ein erheblicher Einfluss des Lösungsmittels auf die Frequenz ist nicht zu beobachten. In Wasser $\nu' = 320$, in Essigester $\nu' = 332$.

Die Beobachtungen an Essigesterlösungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. $HgCl_2$ in Essigesterlösung 25°.

Erreger-linie	RAMAN-Linie	$\Delta\nu = \nu'$	
22943	22612	331	st.
22943	—[1]	—	ast.
24522	23184	338	st.
24522	24839*	317*	ast.
24711	—[1]	—	st.
24711	25042	331	ast.
27395	27070	325	st.
27395	—	—	ast.

In Tabelle 1 und 2 sind einige Linien mit einem Stern versehen, deren Intensität so gering war, dass sie unter dem Messmikroskop nicht zu sehen waren, so dass sie zur Messung vorher anpunktiert

[1]) Wird überdeckt durch RAMAN-Linie des Essigesters.

werden mussten. Die Genauigkeit der Messung ist in diesen Fällen natürlich geringer und die Werte zur Mittelbildung nicht verwendet.

2. $HgBr_2$.

$HgBr_2$ ist in Wasser so wenig löslich (selbst bei 100° nur etwa 0·2 Molproz.), dass eine Untersuchung in wässeriger Lösung nicht sehr aussichtsreich war. Es wurden deshalb nur Aufnahmen in Essigesterlösung angefertigt (Löslichkeit bei Zimmertemperatur etwa 4·3 Molproz.). In experimenteller Hinsicht gilt das gleiche wie für die $HgCl_2$-Aufnahmen. Exposition 35′ und 4 Stunden; zur Ausmessung diente erstere Aufnahme, da bei der zweiten der kontinuierliche Grund ziemlich stark war. Die Ergebnisse gibt Tabelle 3. Es tritt auch hier eine Raman-Frequenz mit $\nu' = 205$ auf, die Trabanten zu drei Erregerlinien liefert.

Tabelle 3.

Erreger-linie	Raman-Linie	$\Delta\nu = \nu'$	
22943	22736	207	st.
	23156	213	ast.
24711	—*	—	st.
	24920	209	ast.
27296	27104	192	st.
	—	—	ast.

ν' Mittel = 205

* Fällt in die stark verbreiterte Quecksilberlinie 24522.

Einige Versuche an Cadmiumchlorid und Cadmiumjodid in wässeriger Lösung, die zum Vergleich mit den Ergebnissen an den Quecksilberhalogeniden von Interesse waren, verliefen merkwürdigerweise trotz der hohen anwendbaren Konzentrationen vollkommen negativ, es wurde keine Andeutung einer charakteristischen Raman-Frequenz beobachtet. Diese Beobachtung dürfte mit Resultaten von W. Gerlach[1]) in Einklang stehen, der den Einfluss von gelösten Salzen hoher Konzentration auf das Raman-Spektrum des Wassers beschreibt und offenbar weder für die Alkalihalogenide und $CaCl_2$, noch für $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ ein Raman-Spektrum des Salzes gefunden hat.

Der Befund ist insofern interessant, als mindestens für die Halogenide von *Zn* und *Cd* in wässeriger Lösung hoher Konzentration die Existenz von Molekülen in sehr erheblicher Menge ausser Zweifel

[1]) W. Gerlach, Naturw. 18, 182. 1930.

stehen dürfte. Es zeigt sich also in bezug auf den Raman-Effekt zwischen *Cd*- und *Hg*-Salzen ein ausgesprochener Sprung in den Eigenschaften, der einem ähnlichen in den Dissoziationsverhältnissen entspricht. Während sich z. B. CdJ_2 noch als annähernd normales Salz verhält ($\lambda = 139$ bei $v = 128$ und 25°), beträgt die molekulare Leitfähigkeit von $HgCl_2$ bei $v = 128$ und 25° nur 4·9.

In einer soeben erschienenen kurzen Notiz erwähnt P. Krishnamurti[1]) Beobachtungen über den Raman-Effekt an festen Salzen, die sich in vieler Beziehung mit unseren an Lösungen gewonnenen Erfahrungen decken. Z. B. erhält der Verfasser ein ausgeprägtes Raman-Spektrum von $HgCl_2$, während CdJ_2 und $ZnCl_2$ nur eben noch erkennbare Linien schwacher Intensität ergaben. Der Verfasser schliesst auf einen Einfluss der Bindungsart auf die Neigung zur Erzeugung eines Raman-Spektrums. Ein genauer Vergleich unserer Ergebnisse an $HgCl_2$ mit denen von Krishnamurti ist nicht möglich, weil der Verfasser keine Zahlen mitteilt. Nach der beigegebenen Photographie scheint eine starke Linie der von uns gefundenen Frequenz zu entsprechen.

Die für $HgCl_2$ und $HgBr_2$ gefundene Raman-Frequenz lässt sich auf Grund eines, von Dadieu und Kohlrausch[2]) zuerst auf den Raman-Effekt angewendeten Ansatzes von Eucken[3]) vorausberechnen, wenn man die Raman-Frequenz der Kohlensäure als bekannt annimmt und für die Quecksilberhalogenide ebenfalls gradlinigen Bau voraussetzt.

Für CO_2 tritt im Raman-Effekt vorzugsweise die inaktive Schwingung $\nu' = 1280$[4]) auf. Falls wir annehmen, dass auch bei den Quecksilberhalogeniden die inaktive Schwingung in erster Linie beobachtet wird, so ist z. B.:

$$\frac{\nu'_{HgCl_2}}{\nu'_{CO_2}} = \sqrt{\frac{W_{HgCl_2} \cdot M_{O_2}}{W_{CO_2} \cdot M_{Cl_2}}},$$

worin W_{HgCl_2} die Dissoziationswärme zu *Hg* und 2 *Cl* ist. Für W_{CO_2}, die Dissoziationswärme zu *C* und 2 *O* ist zu berücksichtigen, dass diese Dissoziation nach R. Mecke[5]) zunächst zu einem angeregten *C*-Atom (im 5-*S*-Zustand) führen dürfte. Die entsprechende Anregungsenergie beträgt etwa 110 kcal; damit wird die Dissoziations-

[1]) P. Krishnamurti, **125**, 892. 1930. [2]) Dadieu und Kohlrausch, Wien. Ber. **138**, 335. 1929. [3]) Eucken, Lieb. Ann. **440**, 111. 1926. [4]) P. N. Gosh und P. C. Mahanti, Nature **124**, 93. 1929. [5]) R. Mecke, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 108. 1930. Nature **125**, 526. 1930.

energie des CO_2 zu $360 + 110 = 470$ kcal. Für $HgCl_2$ und $HgBr_2$ berechnet sich die Dissoziationswärme zu Hg- und atomarem Halogen zu 104 bzw. 89 kcal.

Der obige Ansatz liefert mit diesen Zahlen $\nu_{HgCl_2} = 390$, gefunden 320 in wässeriger, 330 in Essigesterlösung. Die Übereinstimmung ist recht zufriedenstellend. Noch bessere Übereinstimmung wird erwartet werden dürfen, wenn man nicht zwei so verschiedene Moleküle vergleicht wie CO_2 und $HgCl_2$, sondern die beiden Quecksilberhalogenide miteinander. Und in der Tat ergibt sich für $HgBr_2$ (in Ester) aus $\nu_{HgCl_2} = 332$ (in Ester) ein berechneter Wert $\nu_{HgBr_2} = 205$, der beobachtete Mittelwert ist ebenfalls 205.

Zusammenfassung.

Es werden Beobachtungen über den Raman-Effekt an Lösungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ in Wasser und Essigester mitgeteilt.

Für beide Salze wurde eine charakteristische Raman-Frequenz gefunden, die sich unter gewissen Voraussetzungen mit guter Annäherung ihrer Grösse nach vorausberechnen lässt.

Cadmiumhalogenide in wässeriger Lösung ergaben keinen Effekt.

Hannover, Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Der Einfluss von NO_2 auf die Explosionstemperatur von H_2-O_2-Gemischen.

Von

Hans-Joachim Schumacher[1].

(Eingegangen am 22. 6. 30.)

Deutung des im Titel genannten Einflusses, insbesondere der oberen Grenze des wirksamen NO_2-Zusatzes.

H. B. DIXON beobachtete, dass die Explosionstemperatur von H_2-O_2-Gemischen durch kleine Mengen von NO_2 bis um 200° C herabgesetzt werden konnte. HINSHELWOOD[2]) und Mitarbeiter, welche diese Reaktion genauer untersuchten, fanden, dass die NO_2-Konzentration zwischen zwei bestimmten Grenzen liegen muss, um die angegebene Wirkung auszuüben. Liegt die NO_2-Konzentration ober- oder unterhalb der Grenzkonzentration, so findet nur eine langsame Vereinigung von H_2 und O_2 statt. Es war bis jetzt noch nicht möglich, eine Erklärung für diese Erscheinung zu geben.

Nach MECKE[3]) ist nun das eine Sauerstoffatom im NO_2 nur relativ schwach gebunden (77 cal). Andererseits sind in dem von BONHOEFFER[4]) und HABER[5]) vorgeschlagenen Kettenmechanismus der H_2- und O_2-Vereinigung Reaktionen enthalten, welche erheblich stärker exotherm sind als 77 cal.

Es liegt nun nahe, anzunehmen, dass das NO_2 besonders geeignet ist, die Energie der bei diesen Reaktionen gebildeten „heissen Moleküle" aufzunehmen und im Anschluss hieran zu dissoziieren nach $NO' \rightarrow NO + O$. Die auf diese Weise entstehenden O-Atome können dann natürlich zu weiteren Reaktionen Anlass geben. Wenn die NO_2-Konzentration gross genug ist, um genügend O-Atome zu liefern, so tritt Explosion auch bei tieferen Temperaturen[6]) ein (dies ist die untere Grenze der NO_2-Konzentration).

---

[1]) HANS-JOACHIM SCHUMACHER, International Research Fellow Princeton University. [2]) GIBSON und HINSHELWOOD, Trans. Farad. Soc. **24**, 559. 1928. THOMPSON und HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **124**, 219. 1929. [3]) R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 108. 1930. Naturw. **17**, 996. 1929. [4]) BONHOEFFER und HABER, Z. physikal. Ch. **137**, 263. 1928. [5]) HABER, Z. angew. Ch. **42**, 745. 1929. [6]) FARKAS, GOLDFINGER und HABER, Naturw. **34**, 674. 1929.

Andererseits ist gezeigt worden, dass die Reaktion (I)[1]

$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2 \tag{I}$$

häufiger vonstatten geht als die Reaktion (II)[2]

$$O + H_2 \rightarrow OH + H, \tag{II}$$

vorausgesetzt, dass das O-Atom nicht sehr stark angeregt ist, was aber in diesem Falle kaum der Fall ist.

Die Dreierstossreaktion

$$O + H_2 + X = H_2O + X,$$

die sehr „heisse" Moleküle liefert, ist ebenfalls langsamer als (I).

Dies hat zur Folge, dass, wenn die NO_2-Konzentration mehr und mehr ansteigt, die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das O-Atom durch Reaktion (I) verschwindet, grösser und grösser wird. Schliesslich wird eine NO_2-Konzentration erhalten werden, durch die die O-Atomkonzentration so weit herabgesetzt wird, dass keine durch O-Atome induzierte Explosion mehr eintreten kann (dies ist die obere Grenze der NO_2-Konzentration). Wenn man für den Verlauf der einzelnen Reaktionen geeignete Funktionen annimmt, kann man scharfe Grenzwerte für die NO_2-Konzentration erhalten, wie sie von HINSHELWOOD (loc. cit.) gefunden wurden. Der von SAGULIN und SEMENOFF[3]) gefundene Einfluss des NO_2 auf die Explosionstemperatur von $CO - O_2$-Gemischen mag auf ähnliche Weise erklärt werden.

---

[1]) H.-J. SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. **52**, 2584. 1930. [2]) G. B. KISTIAKOWSKY, J. Am. chem. Soc. **52**, 1868. 1930. [3]) SAGULIN und SEMENOFF, Chem. Rev. **6**, 350. 1929.

Über den Einfluss des Gasdrucks auf die lichtelektrische Leitfähigkeit organischer Farbstoffe.

Von

A. Petrikaln.

(Nach den Versuchen von Herrn E. Mazurs).

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 7. 30.)

Bei den Beobachtungen an dünnen Farbstoffschichten der Triphenylmethanreihe bei der Querfeldbelichtung wurde konstatiert, dass die lichtelektrische Leitfähigkeit von der Gasart und dem Gasdruck abhängig ist, der die Farbstoffschicht umgibt. Bei den meisten untersuchten Farbstoffen dieser Gruppe ist die lichtelektrische Leitfähigkeit um so grösser, je kleiner der Gasdruck ist. Am meisten hemmend wirkt auf die Leitfähigkeit der Sauerstoff, am wenigsten Wasserstoff. Gerade das umgekehrte Verhältnis zeigt die Untergruppe der Phthaleine, nämlich die Eosine und Erythrosine; hier wächst der lichtelektrische Effekt mit dem Gasdruck, und am meisten fördernd wirkt gerade Sauerstoff, viel weniger Wasserstoff. Wenn man annimmt, dass die lichtelektrische Leitfähigkeit das eine Mal umgekehrt und das andere Mal direkt proportional der absorbierten Gasmenge ist, so befriedigen die beobachteten Leitfähigkeitsdaten ziemlich gut die Freundlichsche Absorptionsformel.

Dass die organischen Farbstoffe lichtelektrisch empfindlich sind, ist schon eine längst bekannte Tatsache. Im Gegensatz zu anderen farblosen Substanzen ist bei den Farbstoffen die Lichtwirkung schon ins sichtbare Gebiet des Spektrums vorgerückt. Die Absorptionsgebiete sind hier für das Auftreten einer lichtelektrischen Leitfähigkeit wesentlich. Bis jetzt war diese Erscheinung nur qualitativ beobachtet worden, und es fehlen noch quantitative Arbeiten über dieses Gebiet.

Die Ursache wird zum Teil wohl darin zu suchen sein, dass einerseits die Farbstoffe sehr kompliziert aufgebaute Verbindungen sind, mit bisweilen noch nicht ganz klarem innerem Aufbau und dass andererseits die Frage der Reinheit eine sehr wichtige Rolle spielt; es ist nicht leicht, die Farbstoffe im reinsten Zustande zu erhalten. Die Reinigung kann nur durch mehrmaliges Umkristallisieren erzielt werden, und das auch nur bei solchen Farbstoffen, die nicht von der Fabrik aus schon gemischt sind, was sehr oft vorkommt, um ein und denselben Farbton für eine bestimmte Marke zu erzielen. Solche Präparate kommen für wissenschaftliche Arbeiten gar nicht in Betracht. Bevor man die Reinigung unternimmt, muss man sich immer durch

ein in der Farbstoffanalyse bekanntes Verfahren davon überzeugen, dass kein Gemisch vorliegt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe untersucht. Folgende 20 sorgfältig gereinigte Farbstoffe sind als Versuchsobjekte angewandt worden: Kristallviolett (*M*), Diamantfuchsin (*By*), Säureviolett 6*B* (*By*), Neusolidgrün 3*B* (*J*), Setocyanin *O* (*G*), Türkisblau *G* (*By*), Firnblau (*J*), Brillantgrün extra (*M*), Rosolsäure, Eriochromazurol *B* (*G*), Rhodamin 3*B* extra, Rhodamin 6*G* (*J*), Violammin *B* (*M*), Echtsäureblau *R* (*M*), Xylenrot *B* konz. (*S*), Uranin, Eosin extra wasserlöslich (*M*), Eosin spritlöslich (*M*), Rose bengale, Phloxin. Die Vorversuche wurden so ausgeführt, dass zwischen zwei Silberelektroden, die auf einer Quarzfläche in gegenseitigem Abstand von 0·2 bis 0·5 mm durch Versilberung angebracht waren, eine dünne Schicht in Alkohol gelösten Farbstoffs aufgetragen wurde. Durch das schnelle Verdunsten des Alkohols kann der Farbstoff nicht auskristallisieren und bildet ein scheinbar kolloides gleichmässiges Häutchen. Die leitende Fläche war immer etwa 8 cm lang und bis 0.5 mm breit. Bei dieser Anordnung konnte nur eine Querfeldbelichtung mit dem unzerlegten Licht einer 250-Wattlampe angewandt werden; dabei wurde natürlich eine konstante Temperatur eingehalten. Die Spannungen bis 240 Volt wurden einer Anodenbatterie entnommen, und als Strommessinstrument wurde ein Drehspul-Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $5{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$ Amp. benutzt.

Nun zeigten die Versuche, dass die Farbstoffe sich ebenso wie die anderen anorganischen Halbleiter verhalten, die in stattlicher Anzahl von verschiedenen Forschern untersucht worden sind[1]). Als Folge des Primärstroms bemerkt man auch hier einen Sekundärstrom; ebenso findet man auch zeitliche Verzögerungen, Nachwirkungen und dergleichen.

Da die Triphenylmethanfarbstoffe die bei Halbleitern üblichen Erscheinungen zeigen, und die Messungen quantitativ nicht verwertbar sind, so wird an dieser Stelle auf eine Anführung der Versuchsergebnisse verzichtet. Nun erlaubte die weiter unten genauer beschriebene Apparatur, die Versuche bei verschiedenen Drucken auszuführen. Es konnten sogleich Differenzen in der Grösse des lichtelektrischen Effekts

---

[1]) Siehe die vortreffliche Monographie von B. GUDDEN: „Lichtelektrische Erscheinungen“. Berlin 1928.

beobachtet werden. Bei einigen Farbstoffen war der lichtelektrische Effekt grösser, bei einigen kleiner als bei Atmosphärendruck. Da diese Erscheinung völlig neuartig ist, wurde sie näher untersucht, und weiterhin sollen dann die ersten Ergebnisse angegeben werden. Augenscheinlich spielt hier in der sehr dünnen Farbstoffschicht die absorbierte Gasmenge eine grosse Rolle beim Zustandekommen des genannten Effekts.

Die Versuchsanordnung.

Den Hauptteil des Apparats zeigt Fig. 1. Ein zylindrisches Glasgefäss A' wird mit einer gut angeschliffenen Kappe C' mit zwei federnden eingeschmolzenen Elektroden von oben vakuumdicht verschlossen. Ein zylindrischer Trog mit Quecksilber gibt, ohne den Schliff zu fetten,

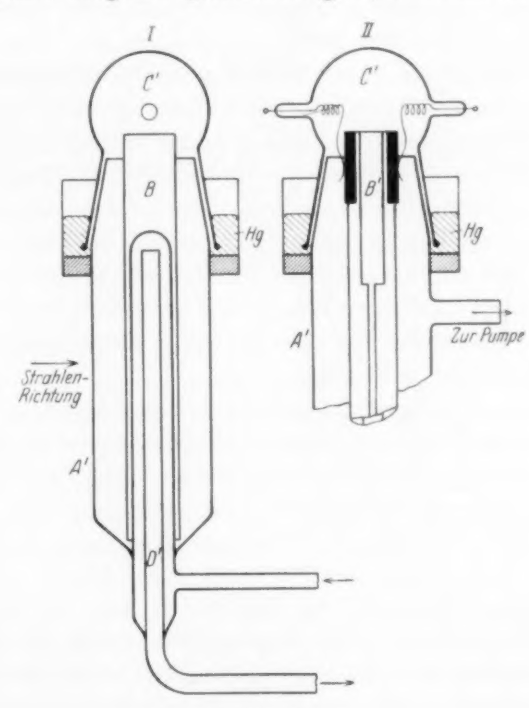


Fig. 1.

einen guten sauberen Verschluss. Durch das untere Ende mündet in das Gefäss A' eine Zirkulationsvorrichtung D' zum Konstanthalten der Temperatur. Für Temperaturen bis 100° C wurde mittels einer schnellwirkenden Pumpe ständig aus dem Thermostat Wasser von

bestimmter Temperatur durch die Zirkulationsvorrichtung D' gepumpt, und nur für 100° C wurde statt Wasser direkt Wasserdampf durchgeleitet. Das Gefäss A' ist an ein Pumpenaggregat angeschlossen, so dass man erstens ein beliebiges, mittels Phosphorpentoxyd getrocknetes Gas in die Apparatur einführen, und zweitens auch einen bestimmten Druck von einer Atmosphäre bis zum höchsten Vakuum aufrecht erhalten kann. Auf die Zirkulationsvorrichtung D' passt genau ein dünnwandiges Quarzglasrohr B', das die Farbstoffschicht trägt.

Am oberen Teil des Quarzrohrs sind einander diametral gegenüber zwei Längsstreifen einer dünnen Platinschicht eingebrannt, an denen man zwei Elektroden aus Silberplatten anlöten konnte. An den Silberplatten (schwarze Flächen in Fig. 1, *II*) gleiten die federnden Elektroden der Kappe C'. Die übrige Aussenseite des Quarzrohrs wird anfangs rund herum versilbert, sodann wird die Silberschicht in zwei einander gegenüberliegenden Streifen entfernt, so dass kein metallisch leitender Kontakt zwischen den Silberplatten zurückbleibt. Zu diesem Zweck wird von der einen Seite der Silberspiegel als etwa 1 cm breiter Streifen mit auf die Hälfte verdünnter Salpetersäure entfernt, von der anderen Seite aber, auf die später die Farbstoffschicht kommen soll, wird nur ein etwa 0·5 mm schmaler Streifen mit einer Stahlnadel vorsichtig abgekratzt. Auf diese Weise kann man sehr bequem, so oft es nötig ist, das Quarzrohr aus dem Apparat herausnehmen, um eine neue Farbstoffschicht aufzutragen.

Die gesamte Arbeitsvorrichtung ist in Fig. 2 abgebildet. In einem vom Licht abgeschlossenen Kasten H liegt die eben beschriebene Vorrichtung C mit der dünnen Farbstoffschicht (Fa) (Horizontalschnitt), von der nach aussen hin ausser zwei isolierten Elektroden noch eine Abzweigung zu den Vakuumpumpen geht, die zur Druckablesung mit dem Manometer D (Vertikalprojektion) verbunden ist. In einer kleineren Abteilung des Kastens H liegt die Lichtquelle L (250-Wattlampe) und ein Filtertrog mit Wasser F, um die Wärmestrahlen zu absorbieren. Das Licht fällt auf die Farbstoffschicht durch einen entsprechend grossen Ausschnitt in der Zwischenwand, die den ganzen Raum des Kastens in zwei ungleiche Teile teilt.

Die Spannung, die an die Farbstoffschicht angelegt wird, liefert die Batterie B (max. 240 Volt). Weiter folgt im Stromkreis ein unpolarisierbarer grosser Widerstand von 12 Megohm und ein Mikroamperemeter; falls die Kontakte (3) und (4) überbrückt sind, haben

wir einen geschlossenen Stromkreis. Sind dagegen die Kontakte (3) und (4) offen, (1) und (2) aber geschlossen, so entsteht ein neuer Kreis durch die Batterie *B*, den Widerstand 12 Megohm, das hochempfindliche Spiegel-Drehspulgalvanometer und einen Pendelstromschliesser *P* mit Quecksilbergefäss (*Hg*).

Das Pendel trägt in der Höhe der Elektromagneten M_1 und M_2 eine Eisenmasse *E*, so dass die Pendellage durch Erregung von M_1

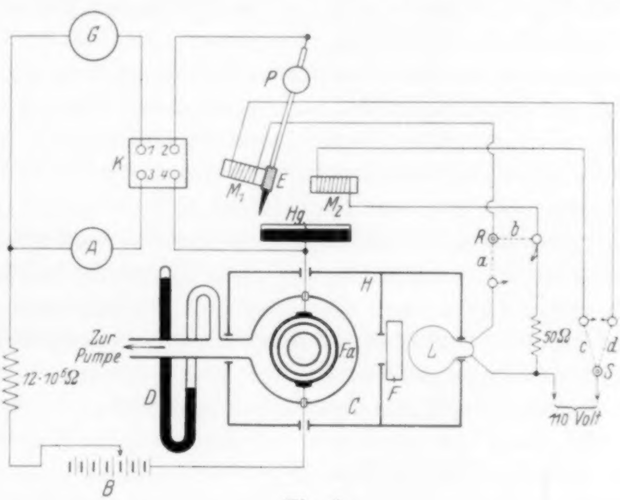


Fig. 2.

oder M_2 bestimmt werden kann. Liegt das Pendel an M_1, so ist der Stromkreis unterbrochen; liegt es dagegen an M_2, so wird durch die Platinspitze des Pendels (die in den Quecksilbertrog taucht) der Stromkreis wieder hergestellt. Die beiden Elektromagnete, sowie auch die Lampe *L* haben ihren eigenen Stromkreis, der an das Gleichstromnetz von 110 Volt angeschlossen ist.

Arbeitsweise.

Wie die Erfahrung zeigte, ist es nicht leicht, auf dem Quarzrohr in die Fläche des Silberspiegels mit der Stahlnadel einen einige Zehntelmillimeter breiten Streifen einzuritzen, dass kein metallischer Kontakt (Brücken) zurückbleibt; oft geschieht es, dass ohne Farbstoff keine Leitung zu beobachten ist, aber beim Auftragen desselben plötzlich eine metallische Brücke entsteht.

Um in solchen Fällen keine Überlastung des Drehspulgalvanometers zu befürchten, schliesst man jedesmal vor der ersten Beob-

achtung die Kontakte (3) und (4) durch das Mikroamperemeter, das dann einige Skalenteile anzeigt. Ist keine metallische Brücke vorhanden, so schlägt das Mikroamperemeter nicht aus und nur dann kann das Spiegelgalvanometer *G* durch die Kontakte (1) und (2) angeschlossen werden.

Die Dunkelleitfähigkeit der untersuchten Farbstoffe (Kristallviolett ausgeschlossen) war bis etwa 5000 Volt pro Zentimeter bei den sehr dünnen Schichten gering, nur einige Skalenteile, die allmählich durch Polarisation dem Nullwert zustrebten.

Die allgemeine Arbeitsweise war die folgende: Zuerst wurde die Farbstoffschicht aufgetragen und dann das Gefäss *C* evakuiert; nachher liess man ein bestimmtes Gas hinein, dessen Druck man dann später stufenweise solange änderte, bis eine Versuchsserie bei einer bestimmten Temperatur das gesamte Druckintervall von 1 Atm. bis etwa 0·001 mm *Hg* umfasste. Die Leitfähigkeit wurde beobachtet, nachdem der Farbstoff meistens 1 Minute lang ohne Spannung belichtet war, dann nach einem sehr kurzem aber konstanten Zeitintervall nach Belichtungsschluss, den der Pendelkontakt besorgte, wurde unter Spannung die grösste Stromstärke notiert und gleich darauf die Farbstoffschicht wieder von der angelegten Spannung befreit.

Eigentlich zeigt der maximale Galvanometerausschlag nicht die Grösse des Primärstromes an, denn in dem Moment nach dem Belichtungsschluss, wenn die Spannung angelegt und auch das Galvanometer angeschlossen wird, fliesst gerade die grösste Stromstärke, die dann später allmählich kleiner wird, und nur durch die Trägheit des Galvanometers wird das beobachtete Maximum nach einiger Zeit vorgetäuscht. Aber immerhin, auch die Bestimmung solch eines Maximums gibt ein genügendes und hauptsächlich bequemes Mass für die beobachteten Erscheinungen. Obwohl die Stromstärke des scheinbaren Maximums immer kleiner ist als die Momentanstromstärke gleich nach dem Anlegen der Spannung (ballistisch gemessen), wird man doch mit einer ungefähren Proportionalität zwischen diesen zwei Grössen rechnen können. Es wurde auch versucht, ballistisch zu arbeiten, doch bei den verwendeten Spannungen bekam man nur einige Skalenteile, so dass die Fehlerschwankungen prozentual zu gross waren; deswegen wurde diese Arbeitsweise verworfen.

Um die angeführten Manipulationen richtig ausführen zu können, sind zwei Umschalter (vgl. Fig. 2) *R* und *S* wesentlich. In der Anfangsstellung nimmt das Pendel *P* die Lage M_1 ein, dann ist also die Farb-

stoffschicht ohne Spannung, der Schalter R nimmt dabei die Stellung (b) und derjenige von S (d) ein. Beim schnellen Umschalten von (b) auf (a) wird die Lampe L angezündet, obwohl das Pendel an derselben Stelle bleibt, denn bei der sehr kurzen Unterbrechung des Stromes im Magneten M_1 kann das Pendel seiner Trägheit wegen nicht abfallen.

Nach 1 Minute Belichtung wird der Schalter bei S auf (c) gestellt: dadurch wird die Lampe L gelöscht, der Elektromagnet M_1 ausgeschaltet und M_2 eingeschaltet. Die Pendelspitze, die nur etwa 1 mm von der Hg-Oberfläche entfernt ist, fällt nach sehr kurzer Zeit in das Quecksilber, das Pendel bleibt an dem Elektromagnet M_2 haften, wodurch der Stromkreis durch die Farbstoffschicht bei einer bestimmten angelegten Spannung geschlossen ist. Nachdem das Galvanometer G die maximale Stromstärke angezeigt hat, unterbricht man die Wirkung der Spannung durch Umschalten: den einen Schalter von (a) nach (b) und sogleich den zweiten von (c) nach (d); das Pendel geht auch sogleich nach M_1 zurück und die ursprüngliche Anfangsstellung ist wieder hergestellt.

Dieselbe Anordnung ist auch für ballistische Beobachtungen zu gebrauchen, man muss nur den Elektromagneten M_2 so verstellen, dass die Pendelspitze wieder aus dem Quecksilber emporragt.

Nachwirkungserscheinungen.

Von Anfang an wurde die Arbeit durch die lange andauernden Nachwirkungen wesentlich gestört. Nach dem Belichten von 1 Minute gab die erste Leitfähigkeitsbestimmung den grössten Wert; prüfte man nachher wieder in bestimmten Zeitintervallen ohne weitere Belichtung auf die Leitfähigkeit, so war zu beobachten, dass die Lichtwirkung nur allmählich verschwand, und bei 25° C musste man mehrere Stunden warten, bis die Lichtwirkung wieder verschwunden war. Fig. 3 zeigt das Nachlassen der Lichtwirkung bei Diamantfuchsin im Vakuum bei 25° C; man sieht, dass die Wirkung praktisch nur noch 3 bis 4 Stunden verschwunden ist.

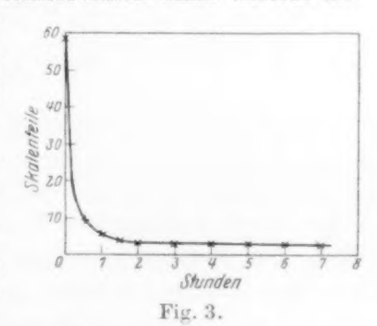


Fig. 3.

Die weiteren Beobachtungen zeigten jedoch, dass bei höheren Temperaturen die Nachwirkung schneller verschwindet. Darum wurde eine ganz bestimmte Arbeitsweise eingehalten, um die Zeitspanne

zwischen zwei Beobachtungen möglichst zu verkürzen. Nach jeder Bestimmung der lichtelektrischen Leitfähigkeit wurde die Farbstoffschicht 3 Minuten lang auf 100° C gehalten, dann gleich nachher liess man sie 20 Minuten bei der Versuchstemperatur stehen; so konnte jede $^1/_2$ Stunde eine Bestimmung gemacht werden, und man war dabei sicher, dass jedesmal vor dem Versuch die Farbstoffschicht ihren normalen Dunkelzustand erreicht hatte.

Die Versuchsergebnisse an den Triphenylmethanfarbstoffen.

Die untersuchten Farbstoffe der Triphenylmethanreihe zerfallen in zwei Gruppen, in denen die Wirkung der absorbierten Gase direkt entgegengesetzt ist. Die Triamino-, Diamino-, Oxytriphenylderivate, sowie auch die Rhodamine mit den folgenden Strukturskeletten:

C und *O* *C*

geben alle einen lichtelektrischen Effekt, der mit der Verminderung des Gasdrucks immer grösser wird, und es scheint gerade, dass die Aminogruppen einen besonders günstigen Einfluss ausüben. Ganz entgegengesetztes Verhalten zeigen die Phthaleine mit dem Strukturskelett:

O *O* *C*

unter denen verschiedene Eosine und Erythrosine untersucht worden sind. Die Farbstoffe zeigen eine lichtelektrische Leitfähigkeit, die mit dem Gasdruck wächst.

Da die Dicke der Farbstoffschicht nicht jedesmal bestimmt wurde, so sind die verschiedenen Messreihen untereinander nicht vergleichbar; darum verzichten wir, die Zahlenwerte hier anzuführen. Nur an einigen typischen Beispielen soll graphisch das Gesamtergebnis gezeigt werden.

Das Verhalten der erstgenannten Gruppe ist deutlich am Diamantfuchsin (*By*) in Fig. 4 zu sehen. Bei einer Temperatur von 50° C wurde die Farbstoffschicht 1 Minute lang belichtet, dann eine Spannung von 240 Volt angelegt und der Maximalausschlag des Galvanometers notiert. Um den Gleichgewichtszustand vor der Messung erhalten zu können, wurde, wie schon früher angedeutet, jedesmal die Farbstoffschicht 3 Minuten bei 100° C gehalten.

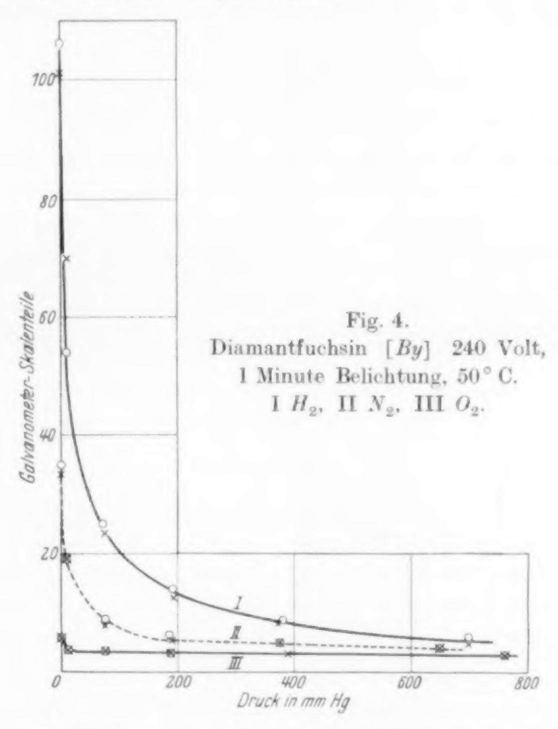


Fig. 4.
Diamantfuchsin [*By*] 240 Volt,
1 Minute Belichtung, 50° C.
I H_2, II N_2, III O_2.

Nach dem Auftragen des Farbstoffs liess man in die evakuierte Apparatur das Versuchsgas bis zum Atmosphärendruck hinein; nachdem wurde noch einige Male evakuiert und wieder mit demselben Gas gefüllt.

Messreihen, die vom Vakuum aus nach höheren Drucken gehen, sind in der Fig. 4 mit Kreisen bezeichnet, Messreihen in entgegengesetzter Richtung mit Kreuzen. Im allgemeinen können die Kurven gut reproduziert werden, auch wenn man mehrmals mit den Druckänderungen hin und her geht. Um die Zeichnung nicht mit Punkten zu überlasten, sind in jeder Kurve nur zwei Messreihen angegeben.

Kurve I wurde erhalten, als nach dem Auftragen des Farbstoffs die Apparatur mit Wasserstoff, wie oben angegeben, durchgespült war. Man sieht, dass die lichtelektrische Leitfähigkeit von etwa 10 Skalenteilen beim Atmosphärendruck auf mehr als 100 Skalenteile bei 0·001 mm *Hg* gestiegen ist.

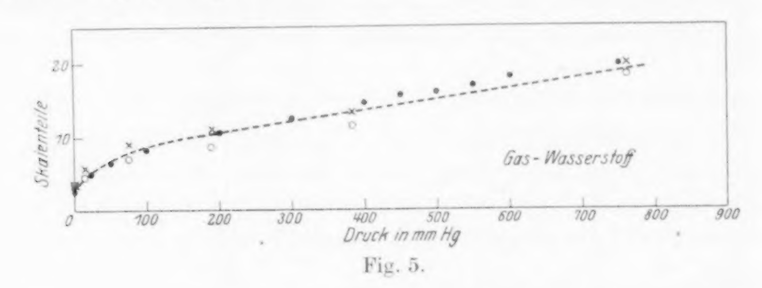


Fig. 5.

Wenn man nachher statt Wasserstoff Stickstoff nahm, war der Effekt von derselben Art, aber bedeutend kleiner, wie dies die Kurve II zeigt. Die dritte Kurve zeigt das Verhalten, nachdem Sauerstoff ein-

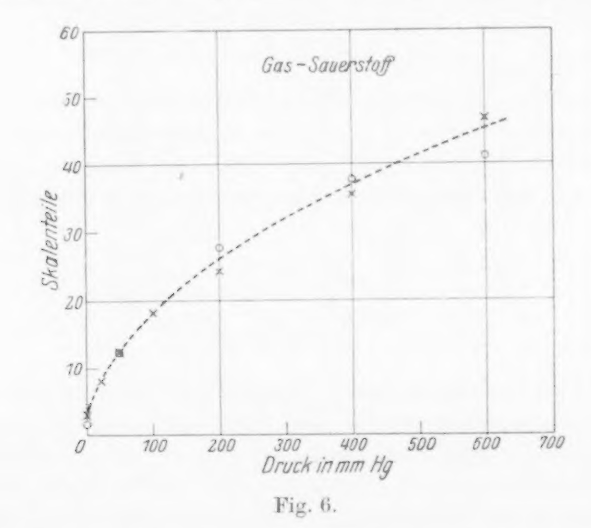


Fig. 6.

gefüllt war; wir erhalten einen noch kleineren Effekt. Das bisherige Versuchsmaterial scheint zu ergeben, dass diese Reihenfolge für die erstgenannte Farbstoffgruppe typisch ist. Geht man nach dem Sauerstoff wieder auf Wasserstoff über, so steigt wieder die lichtelektrische Leitfähigkeit, obwohl sie nie gleich auf den ursprünglichen Wert

zurückgeht; die schädliche Sauerstoffwirkung kann man nur durch längere Bearbeitung mit Wasserstoffgas wiedererhalten. Einen merkwürdigen Gegensatz zeigt die Gruppe der Eosine und Erythrosine. Den typischen Fall ersieht man aus den Fig. 5 und 6 am Eosin spritlöslich (*M*). Fig. 5 gibt den Effekt bei erstmaligem Versuch mit Wasserstoff. Die drei Messreihen sind bei 220 Volt Spannung und 50° C erhalten worden; die Kreise geben die Richtung der Druckänderung vom Vakuum und die Kreuze und Punkte vom Atmosphärendruck aus.

Nimmt man nachher statt Wasserstoff Sauerstoff, so erhält man bei derselben Kurvenart einen viel grösseren Effekt, wie das die Fig. 6 zeigt. Also man beobachtet hier nicht nur das Umgekehrte in der Kurvenart, sondern auch in der Reihenfolge der Gasart. Noch Rose bengale z. B. zeigt mit Sauerstoff einen mässigen Effekt; nimmt man gleich darauf Wasserstoff, so wird die lichtelektrische Leitfähigkeit so herabgesetzt, dass man nur bei etwa 0·001 mm *Hg* erkennen kann, dass der Effekt kleiner wird; man beobachtet hier ebenso eine Art von Vergiftung mit Wasserstoff, wie das bei der ersten Gruppe mit Sauerstoff der Fall war.

Folgerungen.

Die Triphenylmethanfarbstoffe lassen sich in zwei Gruppen teilen; in der einen beobachtet man an dünnen Farbstoffschichten, dass der äussere Gasdruck hemmend auf die lichtelektrische Leitfähigkeit wirkt, und dass gerade der Sauerstoff am wirksamsten ist. Aus dem Gang der Kurven wird man vielleicht schliessen können, dass die Messwerte bei verschiedenen Gasen und demselben Farbstoff einer Grenze der Leitfähigkeit zustreben, die dann erreicht wird, wenn der Farbstoff alles absorbierte Gas abgegeben hat. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass die maximale lichtelektrische Leitfähigkeit von der Gasart abhängt und nur bei einem bestimmten, wenn auch kleinen Druck erreicht wird, so dass die Lichtwirkung bei noch kleineren absorbierten Gasmengen vielleicht dann wieder kleiner wird. Welche von den beiden Anschauungen zutrifft, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden.

Eins scheint wohl klar zu sein, dass der beobachtete Druckeffekt von der absorbierten Gasmenge hervorgerufen wird und dass diese Menge im Gleichgewicht mit dem Aussengas ist.

Falls es sich hier um Absorptionsgleichgewichte handelt, sollten auch die bekannten Absorptionsformeln am Platze sein. Wir haben versucht, die FREUNDLICHsche Formel anzuwenden

$$a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad \text{oder} \quad \log a = \log \alpha + \frac{1}{n} \log p,$$

wo α und n den konstanten, p den Gasdruck und a die absorbierte Gasmenge bedeuten.

Wenn man annimmt, dass die lichtelektrische Leitfähigkeit umgekehrt proportional der absorbierten Gasmenge ist, so erhält man eine gerade Linie, falls man auf den Koordinatenachsen die Logarithmen der Skalenteile des Galvanometers und die Drucke aufträgt, wie das die logarithmierte FREUNDLICHsche Absorptionsformel verlangt.

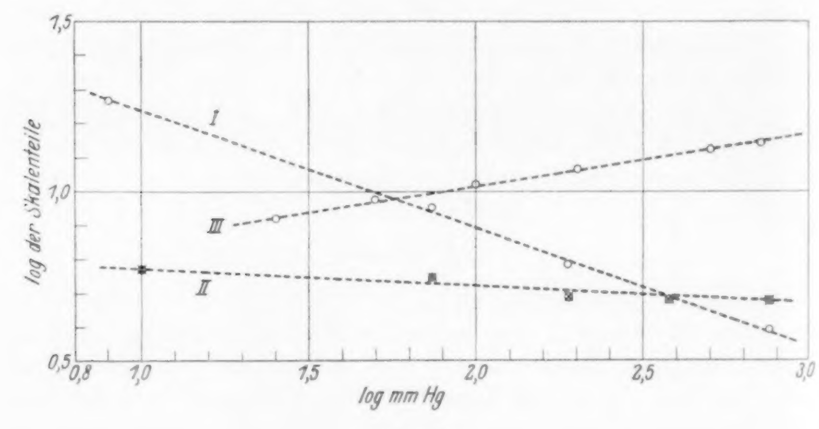


Fig. 7.

Aus Fig. 7 ist zu ersehen, dass die Punkte tatsächlich genügend genau auf einer Geraden liegen. Gerade 1 gibt Diamantfuchsin mit Stickstoff bei 50° C; Gerade 2 ebenfalls Diamantfuchsin mit Sauerstoff bei 50° C. Die dritte Gerade gehört der anderen Gruppe (Eosine) an, nämlich der Rose bengale mit Sauerstoff bei 25° C. Auch die Kurven der zweiten Farbstoffgruppe stellen eigentlich Absorptionskurven dar, und daraus folgt, dass die lichtelektrische Leitfähigkeit ungefähr proportional dem Gasdruck geht.

Nun erhebt sich auch die Frage nach dem inneren Mechanismus dieser Erscheinung, aber hierüber kann noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Ob hier auch photochemische Wirkungen im Spiele

sind, was ja bei Sauerstoff durchaus nicht ausgeschlossen ist, kann zur Zeit ebenfalls nicht beantwortet werden. Grösseres Versuchsmaterial, auch auf andere Farbstoffgruppen ausgedehnt, und ein eingehenderes Studium des Effekts wird vielleicht die Möglichkeit geben, den inneren Mechanismus verstehen zu können.

Ich ergreife an dieser Stelle die Gelgenheit, meinem Kollegen, Herrn J. Auschkap, für die freundliche Überlassung sorgfältig gereinigter Farbstoffe meinen besten Dank auszusprechen.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Studien über den Nitrierungsprozess. IV[1]).

Der Mechanismus der Nitrierung von Phenol.

Von

Stig Veibel.

(Eingegangen am 30. 7. 30.)

Es wird versucht die Rolle der HNO_2 bei der Nitrierung von Phenol zu erklären. Die Geschwindigkeitskonstanten der Nitrosierung des Phenols, die der Oxydation des *p*- und *o*-Nitrophenols mit HNO_3 und die der Nitrierung des Phenols sind bestimmt worden.

Wenn man die Nitrierung des Phenols untersucht mit der Absicht, den Mechanismus des Prozesses klarzulegen, fallen alsbald die folgenden zwei Punkte in die Augen: 1. Die Anwesenheit von HNO_2 ist notwendig, um die Nitrierung zu bewerkstelligen, und 2. Nitrosophenol ist nicht das Zwischenprodukt der Nitrierung, indem das Verhältnis *o*-Nitrosophenol/*p*-Nitrosophenol bei der Nitrosierung des Phenols ein ganz anderes ist als das Verhältnis *o*-Nitrophenol/*p*-Nitrophenol bei der Nitrierung des Phenols.

Es ist mehrmals versucht worden, die Rolle der HNO_2 klarzulegen. Am meisten haben sich KLEMENC und Mitarbeiter darum bemüht, und zwar zuletzt KLEMENC und SCHÖLLER[2]), die durch sehr umfassende kinetische Versuche und sehr komplizierte Differentialgleichungen zu Geschwindigkeitskonstanten gelangen, die darauf hindeuten, dass nicht HNO_2 oder HNO_3, sondern eine Verbindung von NO_2 und $2HNO_3$, $H_2N_3O_8$ die eigentlich nitrierende Substanz gewesen ist. Leider sind die gefundenen „Konstanten" nicht konstanter, als wenn man die Versuche nach der gewöhnlichen bimolekularen Methode, ohne die HNO_2 zu berücksichtigen, berechnet. Hierdurch verliert das ganze komplizierte System wesentlich an Interesse. KLEMENC und KLIMA[3]) haben diese Auffassung daraufhin abgeändert, dass es die Gleichgewichtseinstellung zwischen HNO_2 und

[1]) I. Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1577. 1930. II. Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1582. 1930. III. Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, September 1930. [2]) KLEMENC und SCHÖLLER, Z. anorg. Ch. **141**, 231. 1924. [3]) KLEMENC und KLIMA, Z. anorg. Ch. **179**, 379. 1929.

HNO_3, dem Schema $3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O$ zufolge, ist, die die Salpetersäure „aktiviert", so dass dieselbe die Fähigkeit bekommt, nitrierend und oxydierend zu wirken. Diese etwas unpräzise Formulierung besagt jedoch nichts über den Mechanismus des Prozesses.

Ich werde versuchen, die Bedeutung der HNO_2 aus anderen Gesichtspunkten zu erklären. In der I. Mitteilung[1]) habe ich gezeigt, dass bei der Nitrosierung von Phenol immer etwas, obwohl nur wenig, *o*-Nitrosophenol gebildet wird. Ich habe ein Schema aufgestellt, das den Mechanismus des Nitrosierungsvorgangs wiedergeben soll. Das Prinzipielle dieses Schemas war, dass vom Phenol und HNO_2 eine Additionsverbindung gebildet wurde, und diese Additionsverbindung konnte dann entweder wieder in Phenol und HNO_2 dissoziieren, oder sie konnte in Nitrosophenol übergehen, oder endlich konnte sie sich mit Phenol kondensieren. Um nun auch dieses Schema für den Nitrierungsprozess benutzen zu können, genügt es die Annahme zu machen, dass die Additionsverbindung mit HNO_3 zu reagieren vermag, und dass dadurch Nitrophenol und HNO_2 gebildet wird. Wir haben also das folgende Schema:

Phenol $\underset{k_{-1}}{\overset{k_1\,HNO_2}{\rightleftarrows}}$ Additionsverbindung (*OH*; *H*, HNO_2 in *o*-Stellung)

→ k_2 → *o*-Nitrosophenol (*OH*, *NO*) $\xrightarrow{HNO_3}$ *o*-Nitrophenol (*OH*, NO_2) $+ HNO_2$

→ $k_3\,HNO_3$ → *o*-Nitrophenol (*OH*, NO_2) $+ HNO_2$

→ k_4 Phenol $+ m\,HNO_3$ → Kondensationsprodukt $+ n\,HNO_2$

Phenol $\underset{k_{-5}}{\overset{k_5\,HNO_2}{\rightleftarrows}}$ Additionsverbindung (*OH*; *H*, HNO_2 in *p*-Stellung)

→ k_6 → *p*-Nitrosophenol (*OH*, *NO*) $\xrightarrow{HNO_3}$ *p*-Nitrophenol (*OH*, NO_2) $+ HNO_2$

→ $k_7\,HNO_3$ → *p*-Nitrophenol (*OH*, NO_2) $+ HNO_2$

→ k_8 Phenol $+ m\,HNO_3$ → Kondensationsprodukt $+ n\,HNO_2$

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1577. 1930.

Die primäre Reaktion ist dieselbe wie bei der Nitrosierung. Die Reaktionen 2 und 6 sind auch direkt vom Nitrosierungsschema überführt worden. Der eigentliche Nitrierungsprozess sind die Reaktionen 3 und 7. Man sieht, dass hierbei stets die HNO_2 regeneriert wird. Die Nitrosierungsversuche zeigten, dass k_{-1} grösser als k_{-5} ist, und dass k_2 und k_6 kleiner als die beiden erstgenannten Konstanten sind. Wenn man die Ergebnisse der Nitrosierung mit der der Nitrierung vergleicht, wird man dazu geführt, annehmen zu müssen, dass die Konstanten k_3 und k_7 von derselben Grössenordnung sind wie k_{-1} und k_{-5}. Hierdurch wird es verständlich, dass man 50% o-Nitrophenol haben kann, aber nur höchstens 10% o-Nitrosophenol.

Eine ausschlaggebende Rolle für das Verhältnis $\frac{o}{p}$ spielt also das Verhältnis $\frac{k_3}{k_7}$ oder vielleicht eher $\frac{k_3}{k_{-1}} : \frac{k_7}{k_{-5}} \cdot$ k_{-1} und k_{-5} sind von der HNO_3-Konzentration unabhängig, k_3 und k_7 dagegen wahrscheinlich konzentrationsabhängig; sie brauchen aber nicht dieselbe Konzentrationsabhängigkeit zu zeigen. Sind ihre Konzentrationsgradienten nicht dieselben, wird das heissen, dass das Verhältnis $\frac{o}{p}$ mit der HNO_3-Konzentration variiert. Zwar wird auch durch die Reaktionen 2 und 6 Nitrophenol gebildet, indem das primär gebildete Nitrosophenol quantitativ zu Nitrophenol oxydiert wird. Diese Reaktionen sind natürlich von der HNO_3-Konzentration unabhängig, aber man wird erwarten, dass k_2 und k_6 im Vergleich mit k_3 und k_7 so klein sind, dass die durch die Reaktionen 2 und 6 gebildeten Nitrophenolmengen nur kleine Korrektionen zu den durch die Reaktionen 3 und 7 gebildeten Mengen ausmachen.

Durch die Reaktionen 2, 3, 6 und 7 wird die zu den Reaktionen 1 und 5 verbrauchte HNO_2 regeneriert, und das an diesen Reaktionen teilnehmende Phenol wird in Nitrophenol überführt. Das Experiment zeigt jedoch, dass vom Phenol auch Kondensationsprodukte gebildet werden, und dass während der Nitrierung HNO_2 neu gebildet wird. Dieses findet durch die Reaktionen 4 und 8 seine Erklärung. Aus Phenol und der Additionsverbindung wird ein neuer Komplex oder vielleicht eine indophenolartige Verbindung gebildet. Durch weitere Einwirkung von HNO_3 wird dieser Komplex oxydiert und vielleicht nitriert. Durch den Oxydationsprozess wird HNO_2 gebildet. Durch die Nitrierung wird das Verhältnis $C:N$ des Kondensationsprodukts

verkleinert, wie es bei der Elementaranalyse des Kondensationsprodukts gefunden wurde [siehe II. Mitteilung[1])].

Die Geschwindigkeiten der primären Reaktionen 4 und 8 sind von der HNO_3-Konzentration unabhängig. Hiermit übereinstimmend wird mehr Kondensationsprodukt mit 1 norm. HNO_3 als mit 3 norm. HNO_3 gebildet, indem die anderen Geschwindigkeitskonstanten mit der Säurekonzentration zunehmen. Das Verhältnis $\frac{k_4}{k_8}$ braucht nicht dasselbe wie das Verhältnis $\frac{k_3}{k_7}$ zu sein. Eine Verschiedenheit zwischen diesen beiden Verhältnissen bewirkt, dass das Verhältnis $\frac{k_3}{k_7}$ mit der HNO_3-Konzentration variiert.

Die Menge des Kondensationsprodukts muss von der Zutropfdauer des Phenols abhängen, da es eine Bedingung für die Bildung des Kondensationsprodukts ist, dass Phenol und die primäre Additionsverbindung zu derselben Zeit in der Lösung ist. Dies wird am leichtesten erfüllt, wenn das Phenol schnell zugetropft wird, und die Versuche zeigen auch, dass unter diesen Bedingungen die grösste Menge des Kondensationsprodukts gebildet wird. Ist nun $\frac{k_4}{k_8}$ von $\frac{k_3}{k_7}$ verschieden, wird die Zutropfdauer des Phenols auch auf das Verhältnis $\frac{o}{p}$ influieren; wenn man ausfinden könnte, welcher Teil des Kondensationsprodukts von der *o*-Verbindung und welcher von der *p*-Verbindung herrührte, und somit eine Korrektion für das Kondensationsprodukt einführen könnte, müssten diese Variationen eliminiert werden. Eine solche Korrektion ist für die Kresole eingeführt worden (siehe III. Mitteilung). Man sieht dort, dass die Variationen im Verhältnis $\frac{o}{p}$, die eine Folge der Variationen der Zutropfdauer waren, beinahe vollständig verschwunden sind.

Die hier entwickelte Theorie erklärt somit alle bei den Experimenten gefundenen Tatsachen. Sie mag ungeändert auf andere Phenole übertragen werden. Wenn nicht für alle Phenole dasselbe Verhältnis $\frac{o}{p}$ gefunden wird, können die Ursachen dazu verschieden sein:

1. Die Verhältnisse $\frac{k_1}{k_5}$ und $\frac{k_{-1}}{k_{-5}}$ können von den anderen Substituenten influiert sein.

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1585. 1930.

2. Das Verhältnis $\frac{k_3}{k_7}$ ist für die verschiedenen Phenole verschieden.

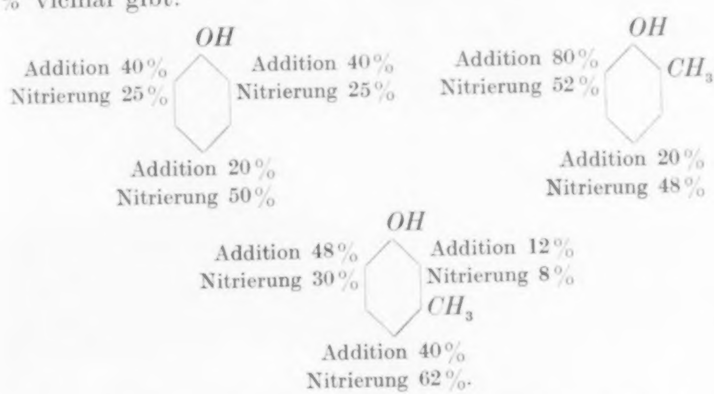
Eine Betrachtung der in der II. und III. Mitteilung (loc. cit.) untersuchten Phenole mag über die Bedeutung dieser beiden Punkte einige Auskunft geben:

OH	OH, CH_3	OH, CH_3
50% *o*, 50% *p*.	52% *o*, 48% *p*.	38% *o*, 62% *p*.

Phenol und *m*-Kresol haben zwei *o*-Plätze und einen *p*-Platz, *o*-Kresol dagegen nur einen *o*- und einen *p*-Platz. Wenn die Methylgruppe keinen Einfluss ausübte (und die Methylgruppe ist gewöhnlich bei den Substitutionsreaktionen ohne besonderen Einfluss), wäre es zu erwarten, dass bei dem Phenol und dem *m*-Kresol das Verhältnis $\frac{o}{p}$ etwa denselben Wert hätte, beim *o*-Kresol dagegen einen kleineren Wert. Das Experiment zeigt jedoch, dass es Phenol und *o*-Kresol sind, die sich in derselben Weise verhalten, wogegen beim *m*-Kresol das Verhältnis $\frac{o}{p}$ einen kleineren Wert hat. Die Methylgruppen müssen also einen Einfluss ausüben. Dieser Einfluss mag sich sowohl bei den Reaktionen 1 und 5 wie bei den Reaktionen 3 und 7 geltend machen. (Natürlich gilt dasselbe für die Reaktionen 2, 4, 6 und 8; da diese Reaktionen aber nur Nebenreaktionen sind, bleiben sie vorläufig unberücksichtigt.)

Einiges lässt sich über den Einfluss auf die Reaktionen 1 und 5 aus den in der III. Mitteilung beschriebenen Versuchen entnehmen. Es sind die Versuche, die dazu dienten, das Kondensationsprodukt zwischen der *o*- und der *p*-Verbindung zu teilen. Es wurde gefunden, dass beim *o*-Kresol 80% des Kondensationsprodukts von einer *o*-Additionsverbindung herrührte, beim *m*-Kresol dagegen nur 60%. Die entsprechenden Werte für die *o*-Nitroverbindungen sind 52 und 38%. In beiden Fällen ist das Verhältnis zwischen *o*-Additionsverbindung und *o*-Nitroverbindung etwa 0·65 (0·65 und 0·63); wenn man dasselbe Verhältnis beim Phenol, wo ein Rückschluss vom Kondensationsprodukt zu der Additionsverbindung sich nicht ziehen liess, annimmt, werden auch beim Phenol 80% der *o*-Additionsverbindung gefunden.

Beim Phenol sind aber zwei *o*-Plätze, die ganz symmetrisch sind; auf einen jeden kommen also nur 40%. Beim *m*-Kresol sind auch zwei *o*-Plätze, die aber nicht symmetrisch sind; die 60% müssen also unsymmetrisch verteilt werden. Die Nitrierungsversuche zeigten, dass bei weitem mehr von der unsymmetrischen Verbindung als von der vicinalen gebildet wird; schätzungsweise wird das Verhältnis zu 4:1 gesetzt, welches für die Additionsverbindung 48% unsymmetrisch und 12% vicinal gibt.



Das Endresultat der Nitrierung entspricht aber nicht dieser Verteilung der Additionsverbindungen, d. h., dass entweder die Reaktionen −1 und −5 oder die Reaktionen 3 und 7 von den Methylgruppen influiert werden. Da bei der Nitrosierung von den Kresolen wie vom Phenol der vorliegenden Literatur nach nur *p*-Nitrosokresole gebildet werden, ist es wahrscheinlich, dass es die Reaktionen 3 und 7 sind, die influiert werden. Die obenstehenden Formelbilder zeigen, in welcher Weise die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Methylgruppen geändert werden. Der Eindruck ist nicht einheitlich, und es muss mit kinetischen Untersuchungen der verschiedenen Reaktionen kombiniert werden, ehe es mit der rechten Ausbeute diskutiert werden kann.

Die vorzunehmenden Bestimmungen sind:

1. Messung der Geschwindigkeit der Bildung des Additionsprodukts (k_1 und k_5).

2. Messung der Geschwindigkeit der Umlagerung des Additionsprodukts zu den Nitrosophenolen (k_2 und k_6).

3. Messung der Geschwindigkeit der Oxydation des Additionsprodukts zum Nitrophenol (k_3 und k_7).

4. Messung der Geschwindigkeit der Oxydation der Nitrosophenole zu den Nitrophenolen.

5. Messung der Geschwindigkeit der Nitrierung des Phenols, und für die beiden Kresole die entsprechenden Bestimmungen.

Da es unmöglich zu sein scheint, das Additionsprodukt zu isolieren, fallen 1. und 2. in

a) Messung der Geschwindigkeit der Nitrosierung zusammen. 3. fällt ganz weg. 4. zerfällt in

b) Messung der Geschwindigkeit der Oxydation des *p*-Nitrosophenols und

c) Messung der Geschwindigkeit der Oxydation des *o*-Nitrosophenols, da man nicht wissen kann, ob diese beiden Oxydationen mit derselben Geschwindigkeit verlaufen; der hier entwickelten Theorie zufolge sollte das *o*-Additionsprodukt viel schneller reagieren als das *p*-Additionsprodukt, und es ist wahrscheinlich, dass dasselbe für die Nitrosophenole gilt.

Endlich wird 5. unverändert zu

d) Messung der Geschwindigkeit der Nitrierung des Phenols.

a) Geschwindigkeit der Nitrosierung des Phenols.

Die Nitrosierung verläuft nach der Bruttogleichung

$$C_6H_5OH + HONO = C_6H_4{}^{OH}_{NO} + H_2O.$$

Man kann das Fortschreiten der Reaktion verfolgen entweder durch Bestimmung der Nitrosophenolmenge oder durch Bestimmung der HNO_2-Menge. In beiden Fällen werden zu gewünschten Zeiten vom Reaktionsgemisch Proben entnommen und die Reaktion zum Stillstand dadurch gebracht, dass die Probe zu einem Überschuss von Natron gesetzt wird. Die alkalischen Lösungen sind vom Nitrosophenolat gefärbt, und man könnte sich die Möglichkeit denken, die Reaktion colorimetrisch zu verfolgen, indem Lösungen von *p*-Nitrosophenol in Natron als Standardlösungen gewählt wurden. Ich habe es versucht, dieses auszuführen, aber die Begleitreaktionen (Bildung von *o*-Nitrosophenol und von Kondensationsprodukt) machen die Bestimmungen sehr ungenau. Besonders das Kondensationsprodukt löst sich in Natron mit sehr kräftiger Farbe, und nur für den ersten Teil der Reaktion (etwa 20% Umsatz) gelingt es, Reaktionskonstanten zu bestimmen. Ich habe auf diesem Weg $k = 2{\cdot}5$ gefunden (bimolekulare

Reaktion, Zeit in Minuten). Dieser Wert ist wahrscheinlich wegen der Farbvertiefung der Lösungen durch das Kondensationsprodukt etwas zu hoch.

RASCHIG[1]) hat eine jodometrische Methode zur Bestimmung von HNO_2 beschrieben. Die Reaktion ist

$$2HNO_2 + 2HJ = 2H_2O + 2NO + J_2.$$

Da aber NO mit dem Luftsauerstoff NO_2 bildet, verdrängt er den Sauerstoff durch CO_2. Seine Methode hat sich jedoch als nicht besonders genau erwiesen; erst wenn ich die CO_2 durch zwei Waschflaschen, mit einer Lösung, die 5% $TiCl_3$ und 20% Natriumcitrat enthält, beschickt, gewaschen hatte, und wenn ich zu der zu untersuchenden Lösung etwas $NaHCO_3$ zusetzte, habe ich reproduzierbare Werte erhalten. Die Bestimmungen wurden in der folgenden Weise vorgenommen:

20 cm³ der Versuchslösung wurden in einen 300-cm³-ERLENMEYER-Kolben hineinpipettiert und etwa ½ g $NaHCO_3$ und 5 cm³ KJ-Lösung (20%ig) hinzugefügt. Der Kolben wurde mit einem mit bis zum Boden führenden Glasrohr versehenen Stopfen versehen, der ausserdem eine weite Bohrung hat, wodurch die Spitze einer Bürette geführt werden konnte. Ein rascher Strom gewaschener CO_2 wurde durchgeleitet. Nach 5 Minuten wurden 5 cm³ 4 norm. H_2SO_4 zugesetzt und gut geschüttelt, und nach weiteren 2 Minuten wurde mit Thiosulfat titriert. Der CO_2-Strom wurde während der ganzen Bestimmung fortgesetzt.

Tabelle 1 gibt einige Kontrollversuche an. Es wurde eine $NaNO_2$-Lösung bereitet, die mit $KMnO_4$ bestimmt 0·0144 norm. war. Da es

Tabelle 1. Kontrollbestimmung der HNO_2. Kontrollösung: 5 cm³ HNO_3, 15 cm³ $NaOH$, 5 cm³ KJ und x cm³ $NaNO_2$.

Nitrit x cm³	Thiosulfat cm³	Thiosulfat korr. cm³
0·00	0·15	— —
5·00	7·97	7·47 = 1 · 7·47
10·00	15·53	15·03 = 2 · 7·52
15·00	22·16	21·66 = 3 · 7·22
20·00	30·12	29·62 = 4 · 7·41
25·00	37·32	36·82 = 5 · 7·36
		Mittel: 7·40

[1]) RASCHIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 3911. 1905.

mir von Interesse zu sein schien zu untersuchen, ob die Methode eine Bestimmung der HNO_2 in Lösungen, die auch HNO_3 enthalten, erlaube, wurde zu Mischungen von 5 cm³ 4 norm. HNO_3, 15 cm³ 2 norm. $NaOH$ und 5 cm³ 20%iges KJ 0, 5, 10, 15, 20 bzw. 25 cm³ $NaNO_2$-Lösung zugefügt und der Gehalt an HNO_2, wie oben beschrieben, bestimmt.

Die 0·15 cm³ im Blindversuch rühren wahrscheinlich von einer geringen Menge HNO_2 in der HNO_3 her. Die zweite Kolonne scheint zu zeigen, dass keine genaue Proportionalität zwischen Nitritmenge und Thiosulfatverbrauch besteht. Die Schwefelsäure enthält aber Sauerstoff, der nicht durch die CO_2 verjagt ist. Wird mit derselben Löslichkeit des Sauerstoffs in 4 norm. H_2SO_4 wie in Wasser, 8·4 cm³ pro Liter, gerechnet, wird der Sauerstoffgehalt in 5 cm³ eine Jodmenge ausscheiden, die $\frac{5 \times 8{\cdot}4 \times 2 \times 1000}{1000 \times 24\,000 \times 0{\cdot}00982} = 0{\cdot}35$ cm³ 0·00982 norm. Thiosulfat entspricht. Kolonne 3 zeigt, dass die Methode, wenn diese Korrektion eingeführt wird, brauchbare Werte liefert. Der Mittelwert gibt für die Nitritlösung die Normalität 0·0145, während mit Permanganat 0·0144 gefunden wurde.

Tabelle 2. Einfluss von *p*-Nitrosophenol auf die Bestimmung der HNO_2.

Zusammensetzung der Lösung	Verbrauch an Thiosulfat
5 cm³ *p*-Nitrosophenol + 5 cm³ 20%ige KJ	0·00 cm³
10 „ „ + 5 „ 20%ige „	0·00 „
10 „ „ + 5 „ 20%ige „ + 5 cm³ $NaNO_2$	8·37 „
10 „ „ + 5 „ 20%ige „ + 5 „ „	8·40 „
10 „ „ + 5 „ 20%ige „ + 5 „ „	8·45 „
+ 5 cm³ 4 norm. HNO_3 + 15 cm³ 2 norm. $NaOH$	

Es musste auch untersucht werden, ob Nitrosophenol die Bestimmung störte. Es wurde eine Lösung von *p*-Nitrosophenol in $NaOH$ bereitet, die 0·0173 norm. war. Tabelle 2 zeigt, dass *p*-Nitrosophenol nicht stört. Für *o*-Nitrosophenol ist die Sachlage etwas verschieden. Es hat sich gezeigt, dass *o*-Nitrosophenol in saurer Lösung mit HJ eine Jodausscheidung gibt. Die Reaktion ist ziemlich langsam, jedoch so schnell, dass die in 2 Minuten ausgeschiedene Jodmenge nicht belanglos ist. Wenn man aber so viel $NaHCO_3$ zusetzt, dass die Lösung beinahe bicarbonat-alkalisch ist, wird die Reaktion zwischen *o*-Nitrosophenol und J in dem Mass, dass die Bestimmungen vorgenommen

werden können, verlangsamt, die Reaktion zwischen HNO_2 und HJ dagegen nicht.

Eine Komplikation bereitet das Kondensationsprodukt, da auch dies mit HJ zu reagieren vermag. Eine Korrektion habe ich nicht einführen können, so dass die Ziffern mit einem systematischen Fehler behaftet sind. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird dadurch zu niedrig gefunden.

Zu den in den folgenden Tabellen mitgeteilten Versuchen waren Stammlösungen von Phenol und Natriumnitrit bereitet worden. Die Phenollösung war 0·2555 norm., die Nitritlösung 0·5535 norm. In den

Tabelle 3. c_1 (Phenol) = 0·01020. c_2 (HNO_2) = 0·01107. Thiosulfat 0·00982 norm. Temperatur 25°.

Zeit in Min.	Thiosulfat cm³	$c_2 - x$	x	$c_1 - x$	k
0·0	18·01	0·01107	—	0·01020	—
5·0	15·79	0·00970	0·00137	0·00883	2·81
10·0	15·02	0·00922	0·00185	0·00835	1·99
20·0	14·15	0·00869	0·00238	0·00782	1·36
30·0	12·90	0·00792	0·00315	0·00705	1·32
40·0	12·59	0·00773	0·00334	0·00686	1·09
60·0	11·19	0·00687	0·00420	0·00600	1·02
80·0	9·43	0·00579	0·00528	0·00492	1·17
100·0	9·05	0·00556	0·00551	0·00469	1·02
120·0	8·23	0·00505	0·00602	0·00418	1·03
150·0	7·29	0·00448	0·00659	0·00361	1·03
180·0	6·80	0·00418	0·00689	0·00331	0·97
210·0	7·40	—	—	—	—

Tabelle 4. Ansatz wie vorhergehender Versuch. Bei den Titrierungen mehr Bicarbonat zugesetzt.

Zeit in Min.	Thiosulfat cm³	$c_2 - x$	x	$c_1 - x$	k
0·0	18·01	0·01107	—	0·01020	—
5·0	15·88	0·00975	0·00132	0·00888	(2·70)
10·0	14·88	0·00914	0·00193	0·00827	2·09
15·0	14·10	0·00866	0·00241	0·00779	1·84
20·0	13·49	0·00828	0·00279	0·00741	1·68
30·0	12·57	0·00772	0·00335	0·00685	1·45
40·0	11·65	0·00716	0·00391	0·00629	1·37
50·0	10·70	0·00657	0·00450	0·00570	1·39
60·0	9·79	0·00601	0·00506	0·00514	1·43
80·0	8·23	0·00505	0·00602	0·00418	1·53
100·0	6·91	0·00424	0·00683	0·00337	1·70
120·0	6·38	0·00392	0·00715	0·00305	1·62
150·0	5·18	0·00318	0·00789	0·00231	1·83
					Mittel: 1·6

Tabelle 5. Nitrosierung von Phenol. Übersicht.

c_{HNO_2}	c_{Phenol}	k
0·01107	0·01020	1·6
0·02214	0·01020	2·6
0·01107	0·02040	1·3
0·02214	0·02040	1·5

Versuchen wurden 10 bzw. 20 cm³ Phenollösung und 5 bzw. 10 cm³ Nitritlösung auf 250 cm³ verdünnt; die Konzentrationen waren also vom Phenol 0·01020 norm. bzw. 0·02040 norm., vom Nitrit 0·01107 norm. bzw. 0·02214 norm.

Die Versuchsmethodik war die folgende: 10 bzw. 20 cm³ der Phenollösung wurden in einen 250-cm³-Messkolben hineinpipettiert, mit Wasser verdünnt und mit 10 cm³ 4 norm. H_2SO_4 versetzt. Der Kolben wurde in einen Thermostaten bei 25 ± 0·2° gestellt. Nach Verlauf von ½ Stunde wurden 5 bzw. 10 cm³ der Nitritlösung zugesetzt, mit Wasser bis zu der Marke gefüllt, der Inhalt gut durchgeschüttelt und der Kolben wieder in den Thermostaten gestellt. Zu gewünschten Zeiten wurden 20 cm³ herausgenommen und zu einem in einem 25-cm³-Messkölbchen sich befindenden Überschuss von Natronlauge gesetzt; der Zeitpunkt, wo die Pipette zur Hälfte entleert war, wurde notiert. Von diesen 25 cm³ wurden 20 cm³ zur Bestimmung der Restkonzentration der HNO_2 benutzt.

Es ist sehr wichtig, bei dieser Bestimmung genügend $NaHCO_3$ zuzusetzen. Tabelle 3 zeigt, dass wenn zu wenig $NaHCO_3$ bei der HNO_2-Bestimmung zugesetzt wird, die Konstante sinkt, indem mit fortschreitender Reaktion immer mehr *o*-Nitrosophenol gebildet wird, und *o*-Nitrosophenol macht 2 Atome Jod frei pro Molekül, HNO_2 nur 1 Atom. Tabelle 4 zeigt, dass diese Abnahme der Konstante eliminiert wird, wenn die H^+-Konzentration genügend herabgesetzt wird.

Tabelle 5 zeigt den Einfluss der Variationen in der Phenol- und der HNO_2-Konzentration. Es scheint, als ob die Reaktion, bezogen auf die beiden Komponenten, nicht symmetrisch ist. Ich glaube jedoch, dass es andere Ursachen sind, die die Unregelmässigkeiten bedingen. Wenn HNO_2 im Überschuss ist, findet vielleicht eine Dinitrosierung statt, wodurch der gefundene Wert der Konstanten zu gross wird. Wenn Phenol im Überschuss ist, wird mehr Kondensationsprodukt gebildet, als wenn die beiden Komponenten in gleich-

grossen Konzentrationen vorhanden sind, und das wird, wie oben gesagt, eine scheinbare Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstanten verursachen. Endlich deutet der letzte Versuch darauf hin, dass die Reaktion, bezogen auf die beiden Komponenten, symmetrisch ist, da eine Verdoppelung der beiden Konzentrationen eine Änderung der Konstanten nur von 1·6 zu 1·5 mitgeführt hat. Dass die Geschwindigkeitskonstante bei der höheren Konzentration kleiner gefunden wird, rührt wieder vom Kondensationsprodukt her, da dasselbe in den konzentrierteren Lösungen reichlicher vorhanden ist als in den verdünnteren.

Der Mittelwert ist 1·8. Die colorimetrischen Versuche, die weniger genau waren, gaben einen höheren Wert, nämlich 2·5. Es ist wahrscheinlich, dass die jodometrische Methode zu kleine Werte, die colorimetrische zu hohe Werte gibt. Die Nitrosierung von Phenol ist somit ein bimolekularer Prozess, der eine Geschwindigkeitskonstante $k =$ etwa 2 hat (Zeit in Minuten).

b) Geschwindigkeit der Oxydation von *p*-Nitrosophenol.

Dass bei der Oxydation von *p*-Nitrosophenol mit HNO_3 *p*-Nitrophenol als einziges Oxydationsprodukt gebildet wird, geht aus folgendem Versuch hervor. 250 cm³ einer Lösung, die 2 norm. bezogen auf HNO_3 und 0·0968 norm. bezogen auf *p*-Nitrosophenol war, und die ein wenig HNO_2 enthielt, wurden 1 Stunde bei 25° gestellt und darauf zu 100 cm³ 5 norm. $NaOH$ zugesetzt. Nachdem die Lösung ganz schwach sauer gemacht war, wurde mit Äther extrahiert $(50 + 3 \times 30$ cm³). Die Ätherlösung wurde über geglühtes Na_2SO_4 getrocknet und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Rückstand wurde lufttrocken gewogen, danach 6 Stunden bei 100° getrocknet und wieder gewogen. Bei der letzten Trocknung sublimierte ein wenig vom *p*-Nitrophenol. Sowohl das sublimierte wie das rückständige zeigten den Schmp. 113° bis 114°, mit reinem *p*-Nitrophenol gemischt 112° bis 114°. Das Gewicht des lufttrockenen Produkts war 0·4060 g, des bei 100° getrockneten 0·2860 g, während das berechnete Gewicht 0·3366 g ist. Dieser Versuch darf als eine Bestätigung dessen angesehen werden, dass die Oxydation quantitativ zum *p*-Nitrophenol führt.

Als Oxydationsmittel diente HNO_3 von den Konzentrationen 1, 1·5, 2 und 3 norm., die nämlichen Konzentrationen, wie bei den in

der II. Mitteilung[1]) beschriebenen Nitrierungsversuchen. Die Oxydation verläuft nach der Bruttogleichung

$$C_6H_4{}^{OH}_{NO} + HNO_3 = C_6H_4{}^{OH}_{NO_2} + HNO_2.$$

Ihr Fortschreiten mag also verfolgt werden durch Bestimmung der jeweiligen Konzentration der HNO_2. Erst muss aber untersucht werden, ob HNO_2 bei Gegenwart von HNO_3 beständig ist. Zu diesem Zweck wurden Lösungen, die etwa 0·01 norm. bezogen auf HNO_2 und 1, 1·5, 2 bzw. 3 norm. bezogen auf HNO_3 waren, bei 25° gestellt, und die HNO_2-Konzentration von Zeit zu Zeit bestimmt, indem 20 cm³ in einen 25-cm³-Messkölbchen in einen Überschuss von Natronlauge hineinpipettiert wurden, wonach HNO_2 in 20 cm³ dieser Lösungen in der obenstehend beschriebenen Weise jodometrisch bestimmt wurde. Die Resultate gehen aus den Tabellen 6 bis 9 hervor.

Tabelle 6. HNO_3 1 norm. HNO_2 0·01060 norm. Thiosulfat 0·00982 norm. 25°.

Zeit in Min.	Thiosulfat cm³	HNO_2 norm.
0·0	16·92	0·01039
10·0	16·08	0·00987
20·0	15·95	0·00979
30·0	15·86	0·00974
41·0	15·56	0·00955
60·0	15·46	0·00949
90·0	15·20	0·00933
110·0	15·30	0·00939

Tabelle 7. HNO_3 1·5 norm. HNO_2 0·01060 norm. Thiosulfat 0·00982 norm. 25°.

Zeit in Min.	Thiosulfat cm³	HNO_2 norm.
0·0	16·32	0·01002
10·0	16·16	0·00992
20·0	16·03	0·00984
30·0	15·83	0·00972
40·0	15·68	0·00963
60·0	15·18	0·00932

Tabelle 8. HNO_3 2 norm. HNO_2 0·01060 norm. Thiosulfat 0·00982 norm. 25°.

Zeit in Min.	Thiosulfat cm³	HNO_2 norm.
0·0	15·88	0·00975
5·0	15·93	0·00978
10·0	15·90	0·00976
20·0	15·69	0·00963
30·0	15·79	0·00970
40·0	15·81	0·00971

Tabelle 9. HNO_3 3 norm. HNO_2 0·01060 norm. Thiosulfat 0·00982 norm. 25°.

Zeit in Min.	Thiosulfat cm³	HNO_2 norm.
0·0	15·36	0·00943
5·0	15·10	0·00927
10·0	14·90	0·00915
15·0	15·42	0·00947
20·0	15·10	0·00927
27·0	15·08	0·00926
35·0	15·04	0·00923

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1582. 1930.

Die Tabellen zeigen, dass die berechnete HNO_2-Konzentration nie gefunden wurde, und dass je konzentrierter die HNO_3, je kleiner die HNO_2-Konzentration gefunden wird. Dies rührt wahrscheinlich davon her, dass die Lösungen in der Weise bereitet wurden, dass 5 cm³ einer 0·53 norm. $NaNO_2$-Lösung zu 245 cm³ der HNO_3 zugesetzt wurden. Im Mischungsmoment wird ein wenig HNO_2 gespalten, und zwar um so mehr, je konzentrierter die HNO_3 ist. Bei den Oxydationsversuchen wurde auch eine Nitritlösung zur HNO_3 zugesetzt; die Konzentration derselben ist aber nur 0·05 norm., so dass die Spaltung ohne Bedeutung wird.

Die Tabellen zeigen ferner, dass nur in 1 und 1·5 norm. HNO_3 eine zeitgemässe Spaltung der HNO_2 stattfindet, und diese Spaltung ist so gering und so langsam verlaufend, dass dieselbe bei den Oxydationsversuchen ganz ohne Bedeutung ist.

Die Oxydationsversuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt: Die berechnete Menge 6 norm. HNO_3, die von HNO_2 befreit war, wurde in einem 250-cm³-Messkolben auf etwa 210 cm³ verdünnt und in Thermostaten bei 25° gestellt. Nach Verlauf von ½ Stunde wurden 25 cm³ einer 0·0968 norm. Lösung von Natriumnitrosophenolat zugesetzt, mit Wasser bis zu der Marke gefüllt und gut geschüttelt. Die ersten Versuche zeigten, dass die Oxydation nur dann regelmässig verlief, wenn eine gewisse Minimumkonzentration von HNO_2 zugegen ist; deshalb wurden nach der 25 cm³ Nitrosophenolatlösung 10 cm³ einer 0·05 norm. Natriumnitritlösung zugesetzt und die Zeit 0 wurde gerechnet, wenn die Nitritpipette zur Hälfte entleert war. Zu gewünschten Zeiten wurden dann 20 cm³ zu einem Überschuss von Natronlauge in einem 25-cm³-Messkolben hineinpipettiert und die

Tabelle 10. HNO_3 1 norm. Nitrosophenol 0·00968 norm. Thiosulfat 0·00982 norm. 25°.

Zeit in Min.	Thiosulfat cm³	x	$c - x$	k
0·0	0·00	—	0·00968	—
5·0	0·00	—	0·00968	—
10·0	0·00	—	0·00968	—
20·0	0·20	0·00012	0·00956	0·0006
35·0	1·88	0·00116	0·00852	0·0036
55·0	6·40	0·00393	0·00575	0·0095
85·0	10·60	0·00651	0·00317	0·0131
130·0	12·63	0·00794	0·00174	0·0132
160·0	12·63	0·00794	0·00174	0·0107

Konzentration der HNO_2 jodometrisch bestimmt. Die Tabellen 10 und 11 zeigen die Resultate der HNO_2-Addition. Die in der zweiten Kolonne der Tabelle 11 zur Zeit 0 in Klammer angegebene Menge Thiosulfat entspricht der 10 cm³-Nitritlösung, die zugesetzt wurde; diese Menge ist von den folgenden Bestimmungen subtrahiert worden. Die Konzentration der HNO_3 ist während des ganzen Versuchs als konstant gerechnet und die Geschwindigkeitskonstante ist deshalb nach dem monomolekularen Schema berechnet.

Tabelle 11. HNO_3 1 norm. Nitrosophenol 0·00968 norm. HNO_2 0·002 norm. Thiosulfat 0·00982 norm. 25°.

Zeit in Min.	Thiosulfat cm³	x	$c-x$	k
0·0	(3·80)	—	0·00968	—
2·0	0·08	0·00005	0·00963	(0·0027)
6·2	1·24	0·00076	0·00892	0·0132
10·2	2·12	0·00127	0·00841	0·0138
15·8	3·36	0·00206	0·00762	0·0152
20·8	4·47	0·00274	0·00694	0·0160
27·0	5·55	0·00341	0·00627	0·0161
33·3	6·75	0·00414	0·00554	0·0168
41·5	7·77	0·00477	0·00491	0·0164
49·7	8·75	0·00537	0·00431	0·0163
62·1	9·40	0·00577	0·00391	(0·0146)
78·0	9·70	0·00596	0·00372	(0·0123)
				Mittel: 0·016

Tabelle 12 gibt eine Übersicht über die Resultate. Es geht aus denselben hervor, dass die Oxydationsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration der HNO_3 sehr stark anwächst, indem das Verhältnis $\frac{k_x}{k_1}$ (x = Konzentration der HNO_3) der dritten Potenz der HNO_3-Konzentration proportional ist. Dagegen ist die Oxydationsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Nitrosophenols und (abgesehen von der oben erwähnten Minimumkonzentration) von der Konzentration der HNO_2. Um zu untersuchen, ob Änderungen der Wasserstoffionen- und der Nitrationenkonzentration in derselben Weise auf die Geschwindigkeitskonstante einwirken, habe ich die in Tabelle 13 angegebenen Versuche angestellt. Die Zusammenstellung zeigt, dass die Wasserstoff- und die Nitrationen etwa in derselben Weise auf die Geschwindigkeitskonstante einwirken.

Sämtliche Versuche zeigten, dass die Konstante, wenn die Oxydation etwa zu drei Viertel verlaufen ist, zu sinken beginnt. Die

Tabelle 12. Oxydation des *p*-Nitrosophenols. Übersicht.

a) Einfluss der HNO_3-Konzentration. HNO_2 0·002 norm. Nitrosophenol 0·00968 norm.

c_{HNO_3}	k	50% Oxydation	$\frac{k_x}{k_1}$	$\sqrt[3]{\frac{k_x}{k_1}}$
1·0 norm.	0·016	43·3 Min.	—	—
1·5 „	0·048	14·4 „	3·0	1·44
1.74 „	0·075	9·2 „	4·7	1·67
2·0 „	0·121	5·7 „	7·5	1·96
3·0 „	0·42	1·7 „	25·8	2·95

b) Einfluss der HNO_2-Konzentration. HNO_3 2 norm. Nitrosophenol 0·00968 norm.

c_{HNO_2}	k	50% Oxydation
0·002 norm.	0·121	5·7 Min.
0·004 „	0·113	6·1 „

c) Einfluss der Nitrosophenolkonzentration. HNO_3 2 norm. HNO_2 0·002 norm.

$c_{Nitrosophenol}$	k	50% Oxydation
0·00581 norm.	0·110	6·3 Min.
0·00968 „	0·121	5·7 „
0·01936 „	0·115	6·0 „

Tabelle 13. Einfluss des Wasserstoff- und des Nitrations auf die Oxydationsgeschwindigkeit. Nitrosophenol 0·00968 norm. HNO_2 0·002 norm.

Oxydationsflüssigkeit	k	$\frac{k_x}{k_1}$	$\sqrt[3]{\frac{k_x}{k_1}}$	$\sqrt[3]{\left(\frac{k_x}{k_1}\right)^2}$
HNO_3 1 norm.	0·016	—	—	—
HNO_3 1 norm., $NaNO_3$ 1 norm.	0·044	2·75	1·40	1·96
HNO_3 1 norm., H_2SO_4 1 norm.	0·036	2·25	1·31	1·72
HNO_3 2 norm.	0·121	7·5	1·96	3·83
HNO_3 1 norm., H_2SO_4 2 norm.	0·081	5·06	1·72	2·95
HNO_3 3 norm.	0·42	25·8	2·95	8·73

Ursache hierzu habe ich nicht aufklären können; vielleicht beginnt aber HNO_2 mit dem gebildeten Nitrophenol zu reagieren. Tabelle 12b konnte darauf hindeuten, da mit verdoppelter HNO_2-Konzentration die Konstante ein wenig abnimmt, gleich wie in den einzelnen Versuchen die Abnahme früher beginnt, wenn die Anfangskonzentration der HNO_2 am grössten ist. Diese Erklärung ist in guter Übereinstimmung mit der Erklärung des hohen Wertes der Nitrosierungsgeschwindigkeitskonstante, wenn HNO_2 in Überschuss war (S. 32), der als eine Folge der Einwirkung von HNO_2 auf das primär gebildete Nitrosophenol gedeutet wurde.

Dass die Oxydation nur dann regelmässig verläuft, wenn eine Minimumkonzentration der HNO_2 zugegen ist, stimmt gut mit den Untersuchungen von ABEL und Mitarbeitern[1]) über den Oxydationsmechanismus der Salpetersäure, aus welchen hervorgeht, dass die Oxydation eigentlich durch HNO_2 bewirkt wird, und dass daher die Gleichgewichtseinstellung $HNO_3 + 2\,NO + H_2O \rightleftarrows 3\,HNO_2$, die sich nur bei Gegenwart von HNO_2 einstellt, immer die primäre Reaktion ist.

Die Proportionalität zwischen Oxydationsgeschwindigkeit und dritter Potenz der HNO_3-Konzentration lässt sich vielleicht erklären, wenn man die Aktivitäten sämtlicher Reaktionspartner kennenlernt. Nach den Versuchen von ABEL, REDLICH und LENGYEL[2]) ist die Aktivität der HNO_3 etwas grösser als die zweite Potenz, etwas kleiner als die dritte Potenz der Konzentration derselben. Die Aktivitäten des Nitrosophenols und der HNO_2 sind nicht bekannt, so dass es nicht untersucht werden kann, ob die Einführung von Aktivitäten genügt, um die gefundene Proportionalität zu erklären.

c) Oxydation des *o*-Nitrosophenols.

Da die Darstellung reinen *o*-Nitrosophenols in grösseren Mengen nach den Erfahrungen von BAUDISCH[3]) praktisch unmöglich ist, weil dasselbe so flüchtig ist, dass es mit den Petrolätherdämpfen verdampft, musste ich mich damit begnügen, eine Lösung von *o*-Nitrosophenolat zu bereiten. Die bequemste Darstellungsweise einer solchen Lösung ist die folgende:

Phenol wird in gewöhnlicher Weise nitrosiert (am besten bei etwa 25°), und das ausgeschiedene *p*-Nitrosophenol wird abfiltriert. Das Filtrat wird mit Petroläther extrahiert, wodurch *o*-Nitrosophenol in Petrolätherschicht übergeht. Die Petrolätherschicht wird mit Wasser gewaschen und mit einigen Kubikzentimetern Wasser im Scheidetrichter unterschichtet. Aus einer Bürette wird 1 norm. $NaOH$ zugesetzt. Für je 0·2 cm³ Natronlauge wird geschüttelt und in einer Probe des Petroläthers wird untersucht, ob noch *o*-Nitrosophenol zugegen ist [Probe mit Cu^{++}, siehe I. Mitteilung[4])]. Die Ausbeute, auf

[1]) ABEL und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. **132**, 55. 1928. **134**, 279. 1928. **136**, 135. 1928. **147**, 69. 1930. [2]) ABEL, REDLICH und LENGYEL, Z. physikal. Ch. **132**, 204. 1928. [3]) BAUDISCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1164. 1912. [4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1578. 1930.

Phenol berechnet, ist 2 bis $2^{1}/_{2}$%. Ich habe in dieser Weise 500 cm³ *o*-Nitrosophenolatlösung bereitet; die Molarität derselben wurde durch Titration mit $TiCl_3$ zu 0·0277 gefunden.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird *o*-Nitrophenol gebildet. Wegen der grossen Flüchtigkeit der *o*-Verbindungen habe ich nicht konstatieren können, ob die Ausbeute quantitativ ist, qualitativ habe ich aber die Bildung von *o*-Nitrophenol durch den Schmelzpunkt des Oxydationsprodukts (45°) konstatieren können. Die Bruttogleichung ist somit

$$C_6H_4{}^{OH}_{NO} + HNO_3 = C_6H_4{}^{OH}_{NO_2} + HNO_2,$$

so dass die jeweils vorhandene Menge HNO_2 ein Mass für das Fortschreiten der Oxydation ist.

Da *o*-Nitrosophenol aber Jodwasserstoff zu oxydieren vermag (vgl. S. 30), musste die beim *p*-Nitrosophenol benutzte Analysenmethode abgeändert werden. Die hier angewandte Methode war die folgende:

25 cm³ der oben erwähnten *o*-Nitrosophenolatlösung wurden auf 100 cm³ verdünnt. 20 cm³ wurden in einem Messkölbchen auf 25 cm³ verdünnt, und zu 20 cm³ dieser Lösung wurden 5 cm³ einer 20% igen KJ-Lösung und 0, 10, 20 bzw. 30 cm³ einer $NaNO_2$-Lösung zugesetzt. 10 cm³ der Nitritlösung entsprechen 1·80 cm³ 0·00982 norm. Thiosulfat. Zu den Lösungen wurde $^{1}/_{2}$ g $NaHCO_3$ zugesetzt und ein CO_2-Strom durchgeleitet. Nach Verlauf von 3 Minuten wurden 10 cm³ 4 norm. H_2SO_4 zugesetzt, und nach Verlauf von noch 15 Minuten wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. 1 Mol *o*-Nitrosophenol macht 2 Atome Jod frei. Tabelle 14 zeigt die Resultate der Kontrollversuche. Die daraus berechnete Molarität der *o*-Nitrosophenollösung ist 0·00624, also wesentlich kleiner als der durch Titantitration gefundene Wert 0·00693. Bei den Oxydationsversuchen wird

Tabelle 14. Kontrolltitrationen des *o*-Nitrosophenols.

Nitrosophenol cm³	$NaNO_2$ cm³	Thiosulfat 0·00982 norm. cm³	Hiervon zu $NaNO_2$ cm³	Zu Nitrosophenol cm³
20·00	0·00	20·28	0·00	20·28
20·00	10·00	22·10	1·80	20·30
20·00	20·00	23·94	3·60	20·34
20·00	30·00	25·68	5·40	20·38
				Mittel: 20·30

mit dem kleinsten Wert gerechnet, da derselbe der angewandten Analysenmethode entspricht.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass die berechnete Menge 6 norm. HNO_3, die von HNO_2 befreit war, in einem 100-cm³-Messkolben mit Wasser auf etwa 65 cm³ verdünnt wurde und in einen Thermostaten bei 25° gestellt wurde. Nach $^1/_2$ Stunde wurden 25 cm³ *o*-Nitrosophenolatlösung und 5 cm³ Nitritlösung zugesetzt, mit Wasser bis zu der Marke nachgefüllt, gut geschüttelt und wieder in den Thermostaten gestellt. Wenn die Nitritpipette zur Hälfte entleert war, wurde eine Sekundenuhr in Gang gesetzt. Zu gewünschten Zeiten wurden 20 cm³ herausgenommen und zu einem im 25-cm³-Messkölbchen sich befindenden Überschuss von Natronlauge hinzugesetzt. 20 cm³ dieser Lösung wurden analysiert. Da *o*-Nitrosophenol 2 Atome J pro Molekül ausscheidet, HNO_2 nur 1 Atom, wird die fortschreitende Oxydation eine Verminderung der ausgeschiedenen Jodmenge verursachen, und die Oxydation von 1 Mol Nitrosophenol wird einer Verminderung um 1 Jodatom entsprechen. Die Tabellen 15 und 16 zeigen die Resultate.

Tabelle 15. HNO_3 1 norm. HNO_2 0·0025 norm. Nitrosophenol 0·00624 norm. Thiosulfat 0·00982 norm. 25°.

Zeit in Min.	Thiosulfat cm³	Differenz cm³	x	$c - x$	k
0·00	20·30	—	—	0·00624	—
0·85	17·58	2·72	0·00167	0·00457	0·367
2·25	14·70	5·60	0·00344	0·00280	0·356
3·90	13·00	7·30	0·00448	0·00176	0·325
5·75	11·18	9·12	0·00560	0·00064	0·396
7·60	10·50	9·80	0·00602	0·00022	0·440
					Mittel: 0·38

Tabelle 16. Oxydation von *o*-Nitrosophenol. Übersicht. HNO_2 0·0025 norm. *o*-Nitrosophenol 0·00624 norm. 25°.

c_{HNO_3}	k	50% Oxydation	$\frac{k_x}{k_1}$	$\sqrt[3]{\frac{k_x}{k_1}}$
0·5 norm.	0·057	12·2 Min.	0·15	0·53
1·0 „	0·37	1·9 „	—	—
1·5 „	1·16	0·6 „	3·14	1·47

Da die Versuche mit 1 und 1·5 norm. HNO_3 zeigten, dass die Oxydation sehr schnell verläuft, wurde statt 2 und 3 norm. HNO_3

0·5 norm. HNO_3 als Oxydationsflüssigkeit untersucht. Die Versuche zeigten, dass die Bestimmungen recht ungenau sind, so dass die Konstanten mit einer Ungenauigkeit bis zu etwa 50% behaftet sind. Immerhin zeigt die Übersicht in Tabelle 16, dass die beim *p*-Nitrosophenol gefundene Proportionalität zwischen Oxydationsgeschwindigkeit und dritter Potenz der HNO_3-Konzentration hier wiedergefunden wird. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für *p*-Nitrosophenol und für *o*-Nitrosophenol zeigt, dass die *o*-Verbindung etwa 25mal so schnell oxydiert wird wie die *p*-Verbindung, in guter Übereinstimmung mit der oben entwickelten Theorie des Nitrierungsprozesses.

d) Nitrierungsgeschwindigkeit des Phenols.

Phenol wurde mit einem so grossen Überschuss von Salpetersäure nitriert, dass die HNO_3-Konzentration als konstant während der Nitrierung gerechnet werden konnte. Die Geschwindigkeitskonstanten sind deshalb nach dem monomolekularen Schema berechnet. Die Nitrierungsgeschwindigkeiten mit 1, 1·5 und 2 norm. HNO_3 wurden bestimmt. Das Fortschreiten des Prozesses wurde durch Bestimmung der HNO_3-Konzentration in ausgenommenen Proben verfolgt. Eigentlich ist diese Methode mit der Konstanthaltung der HNO_3-Konzentration unvereinbar; wenn man sich jedoch mit den ersten Stadien der Nitrierung begnügt, ist der gemachte Fehler nicht gross. Die Ausführung der Versuche war die folgende:

In einem 250-cm³-Messkolben wurde die berechnete Menge etwa 6 norm. HNO_3 auf etwa 235 cm³ verdünnt und der Kolben in einen Thermostaten bei 25° gestellt. Nach $^1/_2$ Stunde wurden mit Pipetten 5 cm³ einer Phenollösung mit 10% Wasser und 5 cm³ einer 0·5535 norm. $NaNO_2$-Lösung zugesetzt und mit Wasser bis zu der Marke gefüllt, geschüttelt und wieder in den Thermostaten gestellt. Die Zeit 0 wurde gerechnet, wenn die Nitritpipette zur Hälfte entleert war. Die Anfangskonzentrationen von Phenol bzw. HNO_2 waren 0·2044 bzw. 0·01107 norm. Zu gewünschten Zeiten wurden dann 10 cm³ herausgenommen und zu 10, 15 bzw. 20 cm³ 1 norm. $NaOH$ zugesetzt, die sich in 100-cm³-Messkolben befanden. Die Messkolben wurden mit Wasser bis zu der Marke gefüllt und gut geschüttelt, wonach 20 cm³ mit 0·1 norm. HCl titriert wurden (Indicator Methylrot). Die Lösungen wurden sehr schnell nach dem Beginn der Nitrierung vom Kondensationsprodukt so intensiv gefärbt, dass die Erkenntnis des Umschlagpunkts bei direkter Titrierung unmöglich

wurde. Die Titrationen wurden deshalb in der folgenden Weise ausgeführt:

20 cm³ der alkalischen Lösung wurden mit Wasser auf etwa 200 cm³ verdünnt und beinahe bis zum Umschlag titriert. Dann wurde die Lösung in zwei Hälften geteilt. Zu der einen Hälfte wurde tropfenweise 0·1 norm. HCl zugesetzt, bis ihre Farbe deutlich von der der anderen Hälfte verschieden war. Dann wurde die gleiche Anzahl Tropfen, um zwei vermindert, zugesetzt, die zwei Hälften wurden vereinigt und wieder geteilt. Die Zugabe von 1 bis 2 Tropfen 0·1 norm. $NaOH$ zu der einen Hälfte sollte dann einen deutlichen Farbenunterschied hervorrufen; war dies nicht der Fall, wurde die Titrierung mit einer neuen Probe wiederholt. Eine solche Titrierung ist nicht so genau wie eine gewöhnliche mit gut erkennbarem Umschlagspunkt; Parallelversuche zeigten jedoch, dass die Methode gut reproduzierbare Werte lieferte.

Die benutzte $NaOH$-Lösung war 1·000 norm., die HCl-Lösung 0·0985 norm. Die aktuelle HNO_3-Konzentration ist dann, wenn a die zu den 10 cm³ des Nitrierungsgemisches verbrauchte Menge 1 norm. $NaOH$ in Kubikzentimetern, und b die von 20 cm³ der alkalischen Lösung verbrauchte Menge 0·0985 norm. HCl in Kubikzentimetern sind $\frac{a - b \cdot 0{\cdot}0985 \cdot 5}{10}$. Die zu einer bestimmten Zeit nitrierte Phenolmenge wird durch die Differenz zwischen Anfangstiter und aktuellem Titer der HNO_3 bestimmt. Die Tabellen 17 bis 19 zeigen die Resultate.

Tabelle 17.

HNO_3 1·5 norm. HNO_2 0·01107 norm. Phenol 0·2044 norm. 25°.

Zeit in Min.	HCl cm³	n_{HNO_3}	x	$c - x$	k
0·0	2·41	1·3813	—	0·2044	—
4·0	2·49	1·3774	0·0039	0·2005	(0·0048)
8·0	2·84	1·3601	0·0212	0·1832	(0·0137)
12·0	3·10	1·3473	0·0340	0·1704	(0·0152)
16·0	3·48	1·3286	0·0527	0·1517	(0·0186)
20·0	3·83	1·3114	0·0699	0·1345	0·0209
24·0	4·06	1·3000	0·0813	0·1231	0·0211
28·0	4·49	1·2789	0·1024	0·1020	0·0248
32·0	4·63	1·2720	0·1093	0·0951	0·0239
36·0	4·85	1·2611	0·1202	0·0842	0·0246
40·0	4·96	1·2557	0·1256	0·0788	0·0238

Mittel: 0·0232

Tabelle 18.

HNO_3 1·5 norm. HNO_2 0·02214 norm. Phenol 0·2044 norm. 25°.

Zeit in Min.	HCl cm³	n_{HNO_3}	x	$c-x$	k
0·0	2·41	1·3813	—	0·2044	—
4·0	2·92	1·3562	0·0251	0·1793	0·033
8·0	3·33	1·3360	0·0453	0·1591	0·031
12·0	3·73	1·3163	0·0650	0·1394	0·032
16·0	4·20	1·2932	0·0881	0·1163	0·035
20·0	4·65	1·2710	0·1103	0·0941	0·039
24·0	4·80	1·2636	0·1177	0·0867	0·036
28·0	5·03	1·2523	0·1290	0·0754	0·036
32·0	5·13	1·2473	0·1340	0·0704	0·033
36·0	5·32	1·2380	0·1433	0·0611	0·034
40·0	5·35	1·2365	0·1448	0·0596	0·031
					Mittel: 0·034

Tabelle 19.

HNO_3 1·5 norm. HNO_2 0·01107 norm. Phenol 0·4088 norm. 25°.

Zeit in Min.	HCl cm³	n_{HNO_3}	x	$c-x$	k
0·0	2·41	1·3813	—	0·4088	—
4·0	2·75	1·3646	0·0167	0·3921	0·0104
8·0	2·97	1·3537	0·0276	0·3812	0·0088
12.0	3·37	1·3340	0·0473	0·3615	0·0103
16·0	3·70	1·3178	0·0635	0·3453	0·0105
20·0	4·08	1·3020	0·0793	0·3295	0·0108
24·0	4·50	1·2784	0·1029	0·3059	0·0121
28·0	4·85	1·2611	0·1202	0·2886	0·0124
32·0	5·38	1·2350	0·1463	0·2625	0·0138
36·0	5·92	1·2084	0·1729	0·2359	0·0153
40·0	6·86	1·1621	0·2192	0·1896	0·0192
					„Mittel“: 0·0124

Die Versuche zeigten, dass nur mit 1 norm. HNO_3 eine Konstante gefunden wird, die vom Beginn des Versuchs an konstant ist. 1·5 und 2 norm. HNO_3 lieferten dagegen eine stark anwachsende „Konstante“, die erst nach einiger Zeit einen wirklich konstanten Wert annahm. Tabelle 17 und 18 zeigen, dass die Ursache hierzu ist, dass die benutzte HNO_2-Konzentration nicht ausreicht, um eine regelmässige Nitrierung zu sichern; wird die Anfangskonzentration der HNO_2 verdoppelt, verläuft die Nitrierung regelmässig schon vom Beginn. Dass bei zu kleiner Anfangskonzentration jedoch konstante Werte erreicht werden, stammt davon her, dass während der Nitrie-

rung HNO_2 gebildet wird, so dass nach einiger Zeit die erforderliche Konzentration derselben erreicht wird.

Nicht nur die Anfangskonzentration der HNO_2, sondern auch die des Phenols influiert auf die Regelmässigkeit der Nitrierung. Ein Vergleich der Tabellen 17 und 19 zeigt, dass eine Verdoppelung der Phenolkonzentration unter Konstanthaltung der Anfangskonzentration von HNO_3 und HNO_2 bewirkt, dass gar keine Geschwindigkeits-„konstante" erreicht wird. Diese Sachlage lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die Nitrierung zwei nacheinander folgende Prozesse sind: erst die Bildung einer Additionsverbindung von Phenol und HNO_2 und danach die Oxydation der Additionsverbindung. Wenn die Anfangskonzentration der HNO_2 verdoppelt wird, kann ein grösserer Bruchteil der Phenolmenge zugleich Additionsverbindung bilden und dadurch Teilnehmer des nächsten Schrittes des totalen Nitrierungsprozesses werden, welches in einer grösseren Konstante resultieren muss. In entgegengesetzter Richtung muss eine Verdoppelung der Phenolkonzentration wirken. Dass die Konstante in diesem Falle mit zunehmender Umsetzung wächst, ist wahrscheinlich eine Folge der Bildung des Kondensationsprodukts, die mit einer Extrabildung von HNO_2 verbunden ist.

Tabelle 20. Nitrierung von Phenol. Übersicht. HNO_2 0·01107 norm. Phenol 0·2044 norm. 25°.

c_{HNO_3}	k	$\frac{c_x}{c_1}$	$\frac{k_x}{k_1}$	$\sqrt[4]{\frac{k_x}{k_1}}$
0·9271	0·0048	—	—	—
1·3813	0·0225	1·49	4·69	1·47
1·8655	0·081	2·01	16·9	2·03

c_{HNO_3} 1·3813. c_{Phenol} 0·2044.

c_{HNO_2}	k
0·01107	0·0225
0·02214	0·034

c_{HNO_3} 1·3813. c_{HNO_2} 0·01107.

c_{Phenol}	k
0·2044	0·0225
0·4088	0·0124

Tabelle 20 gibt eine Übersicht über die Resultate der Nitrierungsversuche. Es geht aus der Tabelle hervor, dass die Nitrierungsgeschwindigkeit der vierten Potenz der HNO_3-Konzentration proportional ist. Die Oxydationsgeschwindigkeit der Nitrosophenole war mit der dritten Potenz der HNO_3-Konzentration proportional; dieser Unterschied mag bedeuten, dass die Oxydation des Additionsprodukts

einem anderen Gesetz folgt als die Oxydation der Nitrosophenole, es mag aber auch eine Folge davon sein, dass während der Nitrierung HNO_2 gebildet wird, und dadurch der reaktionsfähige Bruchteil des Phenols (die Additionsverbindung) vergrössert wird. Diese Wirkung ist genau dieselbe wie die Wirkung der Änderung der Anfangskonzentrationen von Phenol oder HNO_2, die oben beschrieben wurde.

Zusammenfassung.

Es ist eine Theorie der Nitrierung des Phenols aufgestellt worden, nach welcher die Nitrierung darin besteht, dass vom Phenol und HNO_2 eine Additionsverbindung gebildet wird, und diese Verbindung wird danach von HNO_3 oxydiert. Wenn keine HNO_3 zugegen ist, wird die Additionsverbindung in Nitrosophenol umgewandelt, und zwar hauptsächlich in *p*-Nitrosophenol, da die *o*-Additionsverbindung sehr schnell wieder in ihre Komponente dissoziiert. In der Gegenwart von HNO_3 wird dagegen auch die *o*-Additionsverbindung oxydiert, indem die Oxydationsgeschwindigkeit von derselben Grössenordnung (oder noch grösser) ist als die Dissoziationsgeschwindigkeit.

Zur Stütze dieser Theorie sind die Geschwindigkeitskonstanten der Nitrosierung des Phenols, die der Oxydation des *p*- und des *o*-Nitrosophenols, die der Nitrierung des Phenols und die Abhängigkeit derselben von der Konzentration der HNO_3, die der HNO_2, die des Phenols und die des Nitrosophenols bestimmt worden. Tabelle 21 gibt eine Übersicht über diese Konstante.

Tabelle 21.

a) Nitrosierung des Phenols.

c_{Phenol}	c_{HNO_2}	k (bimolekular)
0·01—0·02	0·01—0·02	2

b) Oxydation des *p*-Nitrosophenols.

$c_{\text{Nitrosophenol}}$	c_{HNO_3}	c_{HNO_2}	k (monomolekular)
0·01	1·0	0·002	0·016
0·01	1·5	0·002	0·048
0·01—0·02	2·0	0·002—0·004	0·12
0·01	3·0	0·002	0·42

Tabelle 21 (Fortsetzung).

c) Oxydation des *o*-Nitrosophenols.

$c_{\text{Nitrosophenol}}$	c_{HNO_3}	c_{HNO_2}	k (monomolekular)
0·006	0·5	0·0025	0·057
0·006	1·0	0·0025	0·37
0·006	1·5	0·0025	1·16

d) Nitrierung des Phenols.

c_{Phenol}	c_{HNO_3}	c_{HNO_2}	k (monomolekular)
0·2044	0·93	0·01107	0·0048
0·2044	1·38	0·01107	0·0225
0·2044	1·38	0·02214	0·034
0·4088	1·38	0·01107	0·0124
0·2044	1·87	0·01107	0·081

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.
Juli 1930.

Zum Aufbau der Quantentheorie der chemischen Kinetik.

Monomolekulare Reaktionen.

Von

S. Roginsky und L. Rosenkewitsch.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 30.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine quantenmechanische Behandlung der monomolekularen Reaktionen gegeben, wobei gezeigt wird, dass richtige Resultate bei der Untersuchung des Molekülübergangs, der dem Auger-Effekt analog ist, erhalten werden können.

Auf Grund dieser Theorie wird eine exponentielle Beziehung zwischen den Konstanten *A* und *B* der Arrheniusschen Gleichung aufgestellt, die experimentell gut bestätigt ist. Aus den energetischen Konstanten der Reaktionen kann man deren Verlauf nach einer bestimmten Ordnung vorhersagen. Diese Vorstellungen werden mit den experimentellen Daten verglichen und zur Lösung von einigen Spezialfällen verwendet.

Auf die Anwendbarkeit der quantenmechanischen Methoden in der Kinetik der chemischen Reaktionen ist schon seit langem hingewiesen worden [Oppenheimer[1])]. In den letzten Monaten sind zwei neue Arbeiten erschienen, die eine Lösung dieses Problems zu geben versuchen. Keine von ihnen aber gibt konkrete Resultate an; alle zwei beschränken sich auf den Hinweis auf die verschiedenen Möglichkeiten, die sich bei der Anwendung der Quantenmechanik auf die Beschreibung von chemischen Prozessen eröffnen.

Bourgin[2]) zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von endothermischen monomolekularen Reaktionen richtig herauskommt; dabei lässt er aber die Frage nach dem allgemeinen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante als Funktion verschiedener Grössen, die die gegebene Reaktion charakterisieren (Reaktionswärme, Bindungsenergie usw.), vollkommen unberührt. Übrigens ist die Bourginsche Ableitung nicht sehr befriedigend (siehe Abschn. 1). Langer[3]) gibt einen sehr interessanten vorläufigen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der Quantenmechanik in der Kinetik der chemischen Reaktionen. Diese Arbeit enthält aber keine konkreten

---

[1]) Oppenheimer, Physic. Rev. **31**, 69. 1928. [2]) Bourgin, Pr. Nat. Acad. Washington **15**, 357. 1929. [3]) Langer, Physic. Rev. **33**, 290. 1929.

Ergebnisse. Im vorliegenden Artikel versuchen wir einige einfache Ableitungen über den Mechanismus der monomolekularen Reaktionen anzuführen, welche auf theoretischen Betrachtungen und auf experimentellen Daten basieren.

1. Es bestehen zwei Möglichkeiten der schematischen quantenmechanischen Behandlung des elementaren Prozesses des Zerfalls oder der Umgruppierung der Moleküle. Wir können annehmen, dass die Ursache des Zerfalls oder der Umgruppierung im eigenen Kraftfeld des komplizierten Moleküls liegt, wobei dieses Feld einen Teil des Moleküls in ähnlicher Weise herausreissen kann, wie es nach Gamow bei dem radioaktiven α-Zerfall geschieht. Andererseits können wir die spontane Umwandlung des Moleküls als die Umgruppierung seiner Teile betrachten, wobei sich neue chemische Bindungen bilden und gleichzeitig ein Teil der alten Bindungen zerrissen wird, was das Ausschleudern eines Teilchens zur Folge haben kann.

Im ersten Falle kann die Frage nach dem Übergang des das Molekül darstellenden Atomsystems aus einem Zustand in einen anderen nach der Methode von Fowler und Nordheim[1]), Gamow[2]) oder Oppenheimer (loc. cit.) behandelt werden. Im zweiten Falle muss man sie auf die Lösung einer Aufgabe zurückführen, die der Bestimmung der Wahrscheinlichkeit des Auger-Effekts ähnlich ist.

Unabhängig von dem experimentellen Material über die Kinetik monomolekularer Reaktionen, das auf die Richtigkeit dieses letzten Standpunktes hinweist, müssen wir die erste Vorstellung als unbefriedigend betrachten. Wir haben keinen Grund, uns die Existenz eines eigenen Feldes des Moleküls vorzustellen, das den Effekt des Zerfalls oder der Umgruppierung in solcher Weise hervorrufen kann, dass in diesen Effekt die Wechselwirkung zwischen dem emittierten Teilchen und dem Molekülsystem wesentlich hineinspielt. Doch werden wir die Ableitung des Ausdrucks für die Geschwindigkeitskonstante einer monomolekularen Reaktion auch von dem ersten Standpunkt aus durchführen, um zu zeigen, inwieweit die Ergebnisse einer solchen Behandlung des Problems befriedigende sind. Dies ist besonders interessant, da dieselbe Behandlung schon zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Reaktion angewandt worden ist (Bourgin, loc. cit.), und da schon

[1]) Fowler und Nordheim, Pr. Roy. Soc. **119**, 173. 1928. Nordheim, Pr. Roy. Soc. **121**, 626. 1928. [2]) Gamow, Z. Physik **51**, 204. 1928.

OPPENHEIMER auf die Möglichkeit ihrer Anwendung zur Lösung chemischer Probleme hingewiesen hat (loc. cit.).

Wir wollen annehmen, dass der betrachtete Molekülbestandteil bei dem Übergang aus dem gebundenen in den freien Zustand einen Berg der potentiellen Energie passieren muss. Über die Gestalt dieses Berges können wir nichts sagen. Die einzigen Grössen, die in die Beschreibung des Übergangsprozesses eingehen können, sind die Breite des Berges (d. h. derjenige Abstand, auf dem die Kräfte der homöopolaren Bindung praktisch verschwinden), ferner die Reaktionswärme, die der kinetischen Energie des aus dem Molekül herausfliegenden Teilchens — vermindert um die innere Energie des entsprechenden Moleküls — gleich ist, und die Aktivierungswärme (oder, genauer, für dieses Schema die Zerfallsenergie des Moleküls — eine unbekannte Grösse, welche, wie wir weiter zeigen werden, ungefähr mit dem Werte der Aktivierungsenergie — der Energie des wahrscheinlichsten Überganges — zusammenfallen muss) also die Höhe des Berges (siehe Fig. 1).

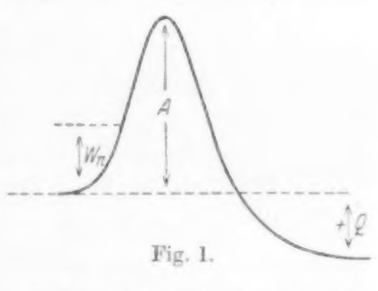


Fig. 1.

In unserer vorläufigen Notiz in der „Nature" haben wir der Einfachheit halber das von FOWLER und NORDHEIM ausgearbeitete Schema angenommen, welches zur Lösung der Frage nach der Loslösung der Elektronen aus einem Metall durch ein elektrostatisches Feld diente. Auf die qualitativen Verhältnisse kann der Charakter des Schemas keinen Einfluss haben, wie unten gezeigt werden wird. Den quantitativen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante kann man überhaupt aus der groben Vorstellung des Übergangs über den Berg der potentiellen Energie selbstverständlich nicht bekommen.

Das Verhalten des Teilchens innerhalb des Moleküls sei durch die SCHRÖDINGERsche Gleichung vom Typus

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \varkappa^2 W \psi = 0 \tag{1}$$

bestimmt, wo $\varkappa^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}$, $m = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$, M_1, M_2 die Massen des Molekülrestes bzw. des herausgerissenen Teilchens und W die Energie des letzteren ist. Die Lösung der Gleichung (1) lautet

$$\psi = a_1 e^{-2\pi i \varkappa x \sqrt{W}} + a_2 e^{+2\pi i \varkappa x \sqrt{W}},$$

d. h., sie stellt einen Zug von ebenen Wellen dar, die im Molekül nach aussen laufen und dort reflektiert werden.

Ist die potentielle Energie als Funktion des Abstands von der Gleichgewichtslage $V(x)$, so muss die SCHRÖDINGERsche Gleichung für das Verhalten des Teilchens ausserhalb des Moleküls die folgende Gestalt haben

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \varkappa^2[W - A - V(x)] \cdot \psi = 0 \qquad (2)$$

(A bedeutet die Grösse des Berges).

Die Aufgabe der Bestimmung der Zerfallswahrscheinlichkeit des Moleküls wird auf die Bestimmung der Grösse

$$D(W) = \frac{|a_1|^2 - |a_2|^2}{|a_1|^2} \qquad (3)$$

zurückgeführt, wo a_1 die Amplitude der nach aussen laufenden Welle und a_2 die Amplitude der reflektierten Welle ist. Die Grössen a_1 und a_2 können aus der Stetigkeitsbedingung der Funktion ψ und ihrer ersten Ableitung an der Grenze des Moleküls bestimmt werden. Eine solche Bestimmung führt im Falle des Schemas von FOWLER und NORDHEIM zum Ausdruck

$$D_1(W) = \frac{4[W(A-W)]^{1/2}}{A} e^{\frac{-4\varkappa(A-W)^{3/2}}{3F}} \text{[1]}) \qquad (4)$$

für W kleiner als die Höhe der Aktivierungsschwelle, und

$$D_2(W) = \frac{4[W(W-A)]^{1/2}}{[W^{1/2} + (W-A)^{1/2}]^2 + \left[\frac{F}{4\varkappa}(W-A)\right]^2} \qquad (5)$$

für W grösser als die Höhe. Bei der Annahme der BOLTZMANNschen Energieverteilung ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion als proportional der Summe der zwei folgenden Integrale:

$$k \sim M_1 \int_0^A D_1(W) e^{-\frac{W}{kT}} dW + M_2 \int_A^\infty D_2(W) e^{-\frac{W}{kT}} dW, \qquad (6)$$

wo M_1 und M_2 zwei Proportionalitätskoeffizienten sind. Das zweite von diesen Integralen gibt infolge der schwachen Abhängigkeit $D(W)$

[1]) In unserem Falle muss man das Feld F in der Gestalt $\frac{A-Q}{l}$ darstellen, wo A die Höhe der Energieschwellen, Q die Reaktionswärme und l der Abstand von der Gleichgewichtslage ist, bei welcher das Molekül als Ganzes zu existieren aufhört.

von W die richtige Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Temperatur.

Infolge der Tatsache aber, dass der Integrand im ersten Integral ein scharfes Maximum besitzt, können wir die Integration durch die Bestimmung des maximalen Wertes des Integranden ersetzen. Dies ergibt sich bei

$$W_{\max} = A + \left[\frac{\delta}{kT}\right]^2 \left(\delta = \frac{Q - A}{2\varkappa l}\right), \tag{7}$$

woraus folgt

$$k \sim M_1' e^{-\frac{A}{kT} - \frac{\delta_1^2}{(kT)^3}} + M_2' e^{-\frac{A}{kT}}, \tag{8}$$

wo M_1' und M_2' zwei neue Proportionalitätskoeffizienten sind.

Es ist leicht zu sehen, dass der Wert des Koeffizienten δ im zweiten Summanden des ersten Exponenten — M_1' und M_2' sind von derselben Grössenordnung wie δ — diesen Summanden im Vergleich mit dem ersten sehr winzig macht. Folglich müssen wir bei den üblichen Temperaturen annehmen, dass die Geschwindigkeitskonstante nach der ARRHENIUSschen Gleichung von der Temperatur abhängt.

Hat die Kurve der potentiellen Energie eine kompliziertere Gestalt als auf der Fig. 1, so lässt sich die SCHRÖDINGERsche Gleichung für das Verhalten des Teilchens ausserhalb des Moleküls exakt kaum lösen. In diesem Falle kann man die von JEFFREYS[1]) angegebene Lösung benutzen

$$\psi = \frac{e^{\pm 2\pi/h \int \sqrt{2m[V(x) - W]}\, dx}}{\sqrt{2m[W - V(x)]}}. \tag{9}$$

Für den Hauptteil des Ausdrucks für die Zerfallswahrscheinlichkeit des Moleküls bekommen wir dabei

$$D(W) \sim e^{-2\varkappa M}, \tag{10}$$

mit

$$M = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{V(x) - W}\, dx.$$

wo x_1 und x_2 die Abstände bedeuten, bei welchen die Differenz zwischen der totalen und potentiellen Energie verschwinden wird.

Daraus ist leicht zu sehen, dass man bei einer beliebigen Gestalt der Potentialkurve für die Geschwindigkeitskonstante den Ausdruck bekommt, der dem Ausdruck (8) ähnlich ist. In der Tat muss der Ausdruck $W_{\max}$ von der Temperatur immer in derselben Weise ab-

[1]) JEFFREYS, Pr. Math. Soc. **23**, 428. 1924.

hängen, wie dies in (7) angegeben ist; d. h. er muss bei den üblichen Temperaturen von der Temperatur praktisch unabhängig sein.

Der vor dem exponentiellen Teil im Ausdruck (8) stehende Faktor $M'_1 + M'_2$ hängt von A, Q und l ab. Er kann aber keinen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante ausüben. Dies sieht man aus den Formeln (4) und (5): obwohl die letzteren für den Spezialfall der Potentialkurve erhalten sind, kann der vor dem exponentiellen Teil stehende Faktor auf k offenbar in keinem Falle einen merklichen Einfluss haben.

Zur Berücksichtigung des Faktors, der der Anzahl der zur Oberfläche des Metalls strömenden Elektronen bei ihrer Loslösung durch ein elektrostatisches Feld nach FOWLER und NORDHEIM entspricht, ist es bei der Betrachtung des Molekülzerfalls zweckmässig, die Frequenz ν einzuführen, die der Schwingungsfrequenz eines linearen oder dreidimensionaren Oszillators gleich ist. Der dabei für die Geschwindigkeitskonstante monomolekularer Reaktionen erhaltene Ausdruck wird auf die Formel von POLANYI und WIGNER[1]) zurückgeführt:

$$k \sim \nu \cdot e^{-\frac{A}{kT}}. \tag{10a}$$

Es sei nur bemerkt, dass die Konstante A von der Bindungsenergie, der Reaktionswärme und dem Abstandsintervall, auf welchem das Molekül beim Zerfall als Ganzes noch existiert, abhängen muss, wenn A eine fiktive Grösse darstellt, die einen komplizierteren Effekt als ein einfaches Entreissen mittels des Feldes ausdrücken soll. Die Gestalt der Aktivierungsenergie als Funktion der erwähnten Grössen lässt sich aber nicht bestimmen.

Aus dem Ausdruck (7) folgt, dass die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion hauptsächlich durch die Übergänge von Teilchen mit einer inneren Energie, die in der Nähe von A liegt, bestimmt wird. Dieser Umstand ist dadurch bedingt, dass die Zunahme der Zerfallswahrscheinlichkeit bei der Vergrösserung der inneren Energie schneller erfolgt als die Verminderung der Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit der gegebenen grossen Energie zu finden. Daraus folgt unmittelbar, dass die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei sehr tiefen Temperaturen, bei welchen die MAXWELLsche Verteilung nicht gültig ist, im Vergleich mit der Geschwindigkeitskonstante bei gewöhnlichen Temperaturen sehr klein wird.

---

[1]) POLANYI und WIGNER, Z. physikal. Ch. **139**, 439. 1929.

Die von uns erhaltene Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ist ebenfalls von Bourgin abgeleitet worden. Die Bourginsche Arbeit enthält aber einige Ungenauigkeiten, insbesondere benutzt er, obgleich er auch $D(W)$ einführt, diesen Ausdruck gar nicht, wobei er die angenommene Konstanz des $D(W_{max})$ nicht begründet. Eine solche Annahme kann man aber erst dann machen, nachdem die Temperaturunabhängigkeit der Grösse des Energiewertes, bei welchem der Molekülzerfall vor sich geht, nachgewiesen ist.

Die von uns in diesem Abschnitt benutzte Methode der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante erscheint als ungenau, nicht nur infolge der im Anfang des Abschnitts erwähnten Betrachtungen; denn sie setzt auch die Existenz eines kontinuierlichen Energiespektrums innerhalb des Moleküls voraus. Allgemeiner erscheint in dieser Hinsicht die von Oppenheimer gegebene Lösungsmethode, die in der Anwendung auf das Molekül ebenfalls die Umgruppierung des Molekülrestes nicht berücksichtigt. Diese Methode gestattet die Übergangswahrscheinlichkeit aus einem beliebigen durch die Schrödingersche Funktion bestimmten Bewegungszustand des Teilchens im Gebiet des diskreten Spektrums in das Gebiet des kontinuierlichen Spektrums zu bestimmen. Im folgenden Abschnitt werden wir zeigen, dass die Methode von Oppenheimer bei gewissen natürlichen Annahmen ähnliche Ergebnisse liefern muss, wie die Methode nach dem Schema des Auger-Effekts.

2. Die Analyse des experimentellen Materials zeigt, dass jede monomolekulare Umwandlung nur in dem Falle möglich ist, wenn sie nach dem Schema

$$ABC = AC + B \qquad (\alpha)$$

oder

$$ABC = BCA \qquad (\beta)$$

erfolgt.

Im ersten Falle muss die Bildung des Moleküls AC stattfinden, gleichzeitig mit dem Ausschleudern des Teils B, welcher selbständig existieren kann. Dieses Schema stellt die vollkommene Analogie zu dem Schema der spontanen Ionisation des angeregten Heliumatoms (Spezialfall des Auger-Effekts) dar. Der Übergang des Elektrons von der oberen Bahn auf die untere und das Ausschleudern des anderen Elektrons entspricht der Vereinigung der Teile A und C und dem Ausschleudern des Teils B. Der zweite Fall — die Isomerisation — ist durch die Erhaltung der Molekülzahl bei der Reaktion charakteri-

siert. Er unterscheidet sich von dem ersten nur dadurch, dass der Teil B aus dem Gebiet des diskreten Energiespektrums in ein anderes Gebiet eines ebenfalls diskreten Spektrums übergeht. Die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit der erwähnten Übergänge wird, wie bekannt, auf die Berechnung der Integrale vom Typus

$$\iint \psi_\gamma^{I*} \cdot \psi_\delta^{II*} \cdot H \cdot \psi_\alpha^{I} \cdot \psi_\beta^{II} \cdot d V_1 d V_2 \qquad (11)$$

zurückgeführt, die die Wahrscheinlichkeitsamplitude angeben für den Übergang eines Teilchens aus dem durch die Funktion ψ_α^I bestimmten Zustand in den durch die Funktion ψ_γ^I bestimmten Zustand. Beim Zerfall des Moleküls bestimmt die zweite Funktion die auslaufenden Kugelwellen und wir betrachten einen gleichzeitigen Übergang des Teilchens II aus dem Zustand ψ_β^{II} in den Zustand ψ_δ^{II}[1]). Bei der Beantwortung der Frage nach dem Zerfall oder der Umgruppierung „mit Kompensation", d. h. nach dem Schema (α) oder (β), sind die SCHRÖDINGERschen Funktionen für den Anfangszustand des Moleküls und den Endzustand des Molekülrestes unbekannt.

Prinzipiell können sie gefunden werden, wenn man die SCHRÖDINGERsche Gleichung für ein System von Teilchen löst, zwischen welchen die Austauschkräfte wirken. Doch ist dies sogar in ganz grober Form kaum ausführbar. Für die ganz angenäherte Lösung der Frage nach der Zerfallswahrscheinlichkeit eines Moleküls können wir anstatt der erwähnten Funktionen in kleiner Entfernung von der Gleichgewichtslage die Funktionen des linearen oder räumlichen Oszillators nehmen, wobei wir diese Funktionen in (11) und den Ausdruck für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen nach HEITLER und LONDON[2]) einsetzen. Die Gesamtwahrscheinlichkeit des Übergangsprozesses in einen bestimmten Endzustand, der durch die aus dem Wärmeeffekt bekannte kinetische Energie der Zerfalls- oder Umgruppierungsprodukte gegeben ist, ergibt sich, wenn man die Summe der Integrale (1) für alle möglichen Anfangszustände des Moleküls nimmt. Die letzteren sind von den Quantenzahlen m und n der Oszillatoren bestimmt, wenn man das Molekül als ein System von

[1]) Einer strengen Lösung der Aufgabe würde natürlich eine Berechnung des Übergangs des ganzen Systems der Kerne und Elektronen in einen neuen Zustand entsprechen — die augensichtlich für eine mehr oder minder kompliziertes Molekül nicht durchführbar ist. Ausführlicher ist die Frage über die Begründung der hier angegebenen Vereinfachungen in unserer folgenden Arbeit diskutiert. [2]) HEITLER und LONDON, Z. Physik **44**, 455. 1927. LONDON, Z. Physik **46**, 455. 1928.

miteinander gekoppelten Oszillatoren betrachtet. So wird die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion K dem Ausdruck

$$k \sim \sum_m \sum_n e^{-\frac{W_n}{kT}} \cdot e^{-\frac{W_m}{kT}} \left| \iint \psi_\gamma^{\mathrm{I}*} \psi_\delta^{\mathrm{II}*} H \psi_m^{\mathrm{I}} \psi_n^{\mathrm{II}} \, dV_1 \, dV_2 \right|^2 \tag{12}$$

proportional.

Bei Annahme einer Vergrösserung der Übergangswahrscheinlichkeit bei Zunahme der Quantenzahlen m und n, die ebenso wie im Falle des Potentialberges, d. h. schneller als die Temperaturveränderung von $e^{-\frac{(W_n + W_m)}{kT}}$ erfolgt, muss man feststellen, dass bei gewissen Werten der Zahlen m und n der Zerfall mit einer maximalen Wahrscheinlichkeit auftritt. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion muss also, grob gesagt, einfach dem folgenden Ausdruck proportional sein:

$$k \sim e^{-\frac{W_n + W_m}{kT}} \left| \iint \psi_\gamma^{\mathrm{I}*} \psi_\delta^{\mathrm{II}*} H \psi_m^{\mathrm{I}} \psi_n^{\mathrm{II}} \, dV_1 \, dV_2 \right|^2, \tag{13}$$

wo

$$\left.\begin{aligned}
\psi_m^{\mathrm{I}} &= H_m(x_1)\, e^{-\frac{x_1^2}{2}} = H_m\left(q_1 \sqrt[4]{\frac{16\pi^4 \nu_{\mathrm{I}_0}^2 M_1^2}{h^2}}\right) e^{-\frac{q_1^2 2\pi^2 \nu_{\mathrm{I}_0} M_1}{h}} \\
\psi_n^{\mathrm{II}} &= H_n(x_2)\, e^{-\frac{x_2^2}{2}} = H_n\left(q_2 \sqrt[4]{\frac{16\pi^4 \nu_{\mathrm{II}_0}^2 M_1^2}{h^2}}\right) e^{-\frac{q_2^2 2\pi^2 \nu_{\mathrm{II}_0} M_2}{h}} \\
\psi_\gamma^{\mathrm{I}} &= H_l(x_1)\, e^{-\frac{x_1^2}{2}} = H_l\left(q_1 \sqrt[4]{\frac{16\pi^4 \nu_{\mathrm{I}_0}^2 M_1^2}{h^2}}\right) e^{-\frac{q_1^2 2\pi^2 \nu_1 M_1}{h}} \\
\psi_\delta^{\mathrm{II}} &= \frac{1}{R}\, e^{-2\pi i \varkappa R \sqrt{W k i n}}
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wobei $H_{m,n,l}$ die Hermiteschen Polynome und ν_{I_0}, ν_{II_0} die charakteristischen Oszillatorfrequenzen sind; sie können durch $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2A_{1,2}}{M_{1,2} l_{1,2}^2}}$ ersetzt werden, wo $A_1 + A_2$ die „Zerreissenergie" des Moleküls[1]) und l der Abstand ist, in welchem das Molekül als Ganzes aufhört zu existieren; ferner gilt:

$$M_{1,2} = \frac{M_{a,b} M_{1,2}}{M_{a,b} + M_{1,2}};$$

$W_n + W_m$ ist die Grösse der inneren Energie des Moleküls, die der Maximalwahrscheinlichkeit des Zerfalls oder der Umgruppierung des Moleküls entspricht (der Einfachheit halber führen wir ferner die Auf-

[1]) Sie muss also gleichzeitig die Aktivierungswärme im oben erwähnten statistischen Sinne sein.

gabe auf den eindimensionalen Fall zurück). Der wesentlichste Teil von H kann dabei in der Gestalt

$$H \sim \frac{1}{R_{1,2}} e^{-\alpha R_{1,2}} + \frac{C}{R_{\alpha 2}} e^{-\alpha' R_{\alpha 2}} \tag{15}$$

gegeben werden (α ist von der Grössenordnung $\frac{1}{a_0}$, d. h. von der Grössenordnung 10^8, und C ein Koeffizient von der Grössenordnung 1).

Bezeichnet man den Wert von $R_{1,2}$, der dem Fehlen von Oszillatorschwingungen entspricht, mit R_{12}^0, und den entsprechenden Wert $R_{\alpha 2}$ mit $R_{\alpha 2}^0$, so können wir schreiben:

$$R_{12} = R_{12}^0 + \Delta R_{12}^0 = R_{12}^0 + \Delta r_1 - \Delta r_2. \tag{16}$$

Nimmt man an, dass Δr_1 und Δr_2 mit den Koordinaten durch die Beziehung:

$$\left. \begin{aligned} \Delta r_1 &= C_{11} q_1 + C_{12} q_2 \\ \Delta r_2 &= C_{21} q_1 + C_{22} q_2 \end{aligned} \right| \tag{17}$$

verknüpft sind, so erhalten wir (da ΔR_{12} und $\Delta R_{\alpha 2}$ in Vergleich mit R_{12}^0 und $R_{\alpha 2}^0$ klein sind):

$$\left. \begin{aligned} R_{12} &= R_{12}^0 + \delta_1 q_1 + \gamma_1 q_2 \\ R_{\alpha 2} &= R_{\alpha 2}^0 + \delta_2 q_1 + \gamma_2 q_2 \end{aligned} \right\} \tag{18}$$

Nach Einsetzen aller dieser Grössen nimmt das Integral (13) die Gestalt

$$k \sim e^{-\frac{W_n + W_m}{kT}} \left| \iint P_m(q_1) P_n(q_2) e^{-M q_1^2 + N q_1} e^{-M' q_2^2 + N' q_2} dq_1 dq_2 \right|^2 \tag{19}$$

an, wobei die Grössen M, N, M' und N' aus den Formeln (14) bis (18) ersichtlich sind.

Bei der Annahme, dass sich das Produkt der Polynome $P_m(q_1)$ und $P_n(q_2)$ bei der Änderung von q_1 und q_2 im Vergleich mit den exponentiellen Faktoren des Integranten sehr langsam ändert, erhalten wir für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (siehe Anm. 1, S. 57)

$$k \sim e^{-\frac{W_n + W_n}{kT}} exp \left[\frac{[2\pi\varkappa \sqrt{W_n + W_m - Q} + \alpha_2']^2 h l_2}{4\pi \sqrt{2 A_2 M_2}} - \frac{\alpha_1' h l_1}{8\pi \sqrt{2 A_1 M_1}} \right]. \tag{19'}$$

Da für alle Moleküle

$$4\pi^2 \varkappa^2 |Q - A| \gg \alpha^2, \tag{20}$$

ist, kann man (19′) in der Form

$$k \sim e^{-\frac{|A|}{kT}} \cdot e^{\frac{\beta}{\sqrt{|A|}}(Q - A)} \tag{21}$$

darstellen, wo β wenig von der Art des Moleküls abhängt. Gewöhnlich muss $\beta \cdot \frac{Q-A}{\sqrt{|A|}}$ von der Grössenordnung 10^2 sein, wie leicht aus der Grössenordnung der in diesen Ausdruck eingehenden Grössen ersichtlich ist (A ist überall negativ).

Die Voraussetzung einer verhältnismässig schwachen Abhängigkeit des Faktors β von der Art des Moleküls ist leicht zu begründen; man braucht dazu nur die Abhängigkeit von α von den Massen der in dem Molekül enthaltenen Atomgruppen für einige Fälle zu untersuchen, und sich zu merken, dass l_2 sich wenig für strukturähnliche Molekülen ändert.

Es sei bemerkt, dass man bei der Anwendung des GAMOWschen Modells (loc. cit.) mit einem kontinuierlichen Spektrum innerhalb und ausserhalb des Moleküls eine Geschwindigkeitskonstante bekommen würde, für welche $\ln B$ der Gleichung $k \sim B e^{-\frac{|A|}{kT}}$ einfach der Differenz $Q-A$ proportional ist, wo A die innere Energie des Moleküls bedeutet, bei welcher der Zerfall mit einer maximalen Wahrscheinlichkeit auftritt, d. h. die Aktivierungsenergie[1]).

Die erwähnte Betrachtung folgt aus der Gestalt der GEIGER-NUTTALschen Formel:

$$\log \lambda = \text{const} + b \cdot E, \tag{22}$$

wo λ die Zerfallskonstante und E die kinetische Energie des α-Teilchens sind.

Das von uns erhaltene sehr grobe Resultat gibt keine Möglichkeit, die absolute Grösse der Geschwindigkeitskonstante zu beurteilen. Im Vergleich mit der Formel (10a) des vorhergehenden Abschnitts besitzt es aber eine grössere Elastizität, da eine winzige Änderung von A und Q — oder eine viel grössere von anderen Konstanten — eine sehr wesentliche Änderung der Geschwindigkeitskonstanten hervorruft. Für ähnliche Reaktionen, wo wir l und M als ungefähr konstant ansehen können, scheint es möglich, die Abhängigkeit der

[1]) Die kinetische Energie des herausfliegenden Teilchens W_{kin} kann man nach GAMOWS Schema der Summe der Absolutwerte der Aktivierungs- und der Reaktionswärme im Falle einer exothermischen Reaktion oder ungefähr gleich ihrer Differenz im Falle einer endothermischen Reaktion setzen. Bei AUGER-Effekt ist W_{kin} aber proportional const. minus diese Grössen, da man den ursprünglichen Zustand des Moleküls, welches mit einer positiven oder schwach negativen Wärmetönung zerfallen kann, nicht gleich Nullzustand setzen kann. Eine eingehende Berechnung der Zerfallkonstande werden wir in unseren nächsten Artikel angeben.

Geschwindigkeitskonstante von der Grösse A und Q zu bestimmen. Dies wird unten gezeigt, wobei die erwartete Abhängigkeit wirklich bestätigt wird. Die experimentellen Daten, welche bis jetzt sehr spärlich sind, werden annähernd durch die Kurve

$$\log B = C + \beta \frac{Q-A}{\sqrt{A}} = \varphi(Q-A)\ ^{1)},$$

welche für das erforschte Intervall von der Geraden sich nur wenig unterscheidet, sowie durch die Gerade $\log B = C' + \beta'(Q-A)$ gut dargestellt. Das Resultat dieses Abschnitts besteht also in der Behauptung, dass 1. k für ähnliche Molekeln (oder sogar für verschiedene Molekeln bei üblichem Unterschied von M und l), ebenso wie B eine Funktion nur von A und Q von der erwähnten Gestalt sein muss; und 2., dass die Geschwindigkeitskonstante eine genügende Elastizität besitzt, um den grossen Unterschied für verschiedene monomolekulare Reaktionen zu erklären (siehe unten).

3. Wir wollen noch kurz auf den physikalischen Sinn der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit eines Systems aus einem Zustand in einen anderen mit derselben Energie nach den drei erwähnten Schemata eingehen.

Ganz kurz ist dieses Verhältnis z. B. in der Arbeit von PAULI und HEISENBERG[2]) angegeben. Es besteht im folgenden. Wie schon erwähnt, wurde bei der Berechnung nach dem FOWLER-NORDHEIMschen Schema das Vorhandensein eines äusseren Feldes angenommen, welches den Molekularzerfall hervorrufen kann. Der Unterschied der Ergebnisse des Abschn. 2 von denjenigen des Abschn. 3 hängt aber wahrscheinlich nicht von der Existenz des Feldes bei der Berechnung nach FOWLER und NORDHEIM ab, sondern von dem angenäherten Charakter unserer Behandlung, die bei $W \cong A$ unrichtig wird.

Bei der Berechnung nach der Methode von OPPENHEIMER bleibt die Rolle des äusseren Feldes dieselbe, und die im Molekül auftretenden Umgruppierungen werden ebenso wie bei der Berechnung nach FOWLER-NORDHEIM nicht berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude des Übergangs ist dabei proportional dem Integral

$$\int \psi_2^* H \psi_1 dV. \tag{23}$$

[1]) B ist die aus der ARRHENIUSschen Gleichung $k = Be^{-\frac{A}{kT}}$ genommene Konstante. [2]) PAULI und HEISENBERG, Z. Physik 56, 1. 1929.

Es ist leicht zu sehen, dass die Berechnung nach der OPPENHEIMERschen Methode uns zu ähnlichen Ergebnissen führt, wie wir sie nach dem Schema des AUGER-Effekts erhielten. Das letzte Schema ist aber dem anderen aus prinzipiellen Gründen vorzuziehen, da tatsächlich bei Molekülen kein äusseres Feld existiert, das dem Feld des positiven Kerns beim radioaktiven Zerfall analog wäre.

4. Die klassische chemische Kinetik zerlegt den Prozess jeder chemischen Umwandlung in drei unabhängige Phasen. Zwei davon sind ganz notwendig und zwar: der Zusammenstoss, der die Aktivierungsenergie ergibt, und der endothermische Aktivierungsvorgang, den man sich gewöhnlich in den einfachsten Fällen als Zerfall der Moleküle des Ausgangsstoffs vorstellen darf. Nach diesen zwei Phasen können verschiedene Prozesse mit positiver Energie folgen, die die Endothermität des Aktivierungsprozesses teilweise oder ganz kompensieren können, obgleich sie für die Reaktionsgeschwindigkeit unwesentlich sind. Diesen Vorstellungen nach sind die Prozesse mit derselben Aktivierungsenergie gleichwahrscheinlich, unabhängig von dem Charakter der Umwandlung des aktivierten Moleküls.

Von dem in den beiden vorhergehenden Abschnitten entwickelten Standpunkt aus erhalten die erwähnten Stadien einen wesentlich verschiedenen Sinn für Übergänge in das Gebiet des kontinuierlichen Spektrums (für den spontanen Molekülzerfall). Für die Zusammenstösse hat man ebenso wie nach der LINDEMANNschen Behandlung[1]) nur den Faktor zu berücksichtigen, der die normale BOLTZMANNsche Verteilung der innermolekularen Energie sichert. Es gibt hier keine Aktivierung als einen im klassischen Sinn eigentümlichen selbständigen Prozess; an der Umwandlung können alle Moleküle des Ausgangsstoffs teilnehmen, deren innere Energie höher als das dem Endzustand des Systems entsprechende Energieniveau ist (und nicht nur die Moleküle mit einer überschüssigen inneren Energie). Die Wahrscheinlichkeit der spontanen Umwandlung der Moleküle, die die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem oben erwähnten Schema bestimmt, ist in weiten Grenzen von den äusseren Bedingungen unabhängig und wird hauptsächlich durch die energetischen Eigentümlichkeiten des Moleküls bedingt. Darum lässt sich der ziemlich schwache Einfluss der Anwesenheit von fremden Gasen, des Aggregatszustands, Lösungsmittels usw. auf die

[1]) LINDEMANN, Trans. Farad. Soc. **17**, 599. 1922. RICE und RAMSPERGER, J. Am. chem. Soc. **49**, 1617. 1927. **50**, 617. 1928. KASSEL, J. physical Chem. **32**, 225, 1065. 1928.

Geschwindigkeitskonstante eines Stoffs leicht erklären, was aber mit der Theorie von aktivierenden Zusammenstössen schlecht vereinbar ist (siehe über den Einfluss des Druckes Abschn. 5). Die gewöhnliche Aktivierungshypothese muss man als die erste Annäherung betrachten, denn bei den üblichen Temperaturen verwandeln sich praktisch hauptsächlich die Moleküle, deren Energie dem Maximum des Potentialberges naheliegt, weil die Übergangswahrscheinlichkeit mit Zunahme des Quantenniveaus der inneren Energie schneller wächst, als die Anzahl der Moleküle fällt, die nach der Boltzmannschen Verteilung die entsprechende Energie besitzen. Die Übergangswahrscheinlichkeit für die Prozesse mit derselben Berghöhe hängt aber hauptsächlich von dem Vorhandensein der kompensierenden exothermischen Effekte ab. Dieser Einfluss geht in die Grösse F bei der Berechnung nach dem Fowler-Nordheimschen Schema ein und in den Charakter der Funktionen bei Berechnung nach dem Schema von Oppenheimer oder nach dem Auger-Effekt. Deshalb ist der Unterschied zwischen der klassischen und der quantenmechanischen Behandlung um so grösser, je stärker die mit der Reaktion verknüpften exothermischen Vorgänge sind. Für Prozesse, die unter Zunahme der Energie ohne irgendwelche kompensierenden exothermischen Reaktionen vor sich gehen, wie z. B. die übliche Atomionisation oder die Dissoziation des Wasserstoffs nach Heitler und London (siehe Fig. 2), wird der spontane Zerfall nur nach dem Erreichen des Niveaus möglich, welches dem oberen horizontalen Teil der Kurve entspricht.

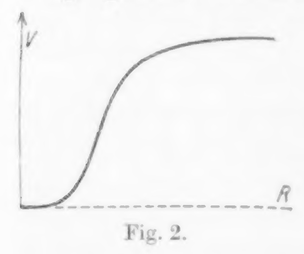


Fig. 2.

Die Geschwindigkeit solcher Reaktionen muss aber sehr klein sein, denn in diesem Falle ist die Umwandlungswahrscheinlichkeit eines Moleküls, welches das der Reaktionswärme entsprechende Energieniveau erreicht hat, verschwindend klein.

Dies folgt offensichtlich aus der Gleichung (21), da B sich im Falle $Q = A$ in Eins verwandelt, d. h. aber, dass ceteris paribus die Geschwindigkeit $e^{3\sqrt{A}}$ mal kleiner sein wird, als die Geschwindigkeit der ähnlichen Reaktion bei $Q \cong 0$. Deshalb wird tatsächlich der Übergang mittels solcher Moleküle realisiert, die eine grosse überschüssige Energie besitzen, besonders beim Vorhandensein des entsprechenden Anregungsniveaus. Für ein solches angeregtes Molekül wird die Reaktionswahrscheinlichkeit viel grösser sein.

Als Bestätigung dieses Gedankens kann man die Ergebnisse von LEIPUNSKY und SCHECHTER betrachten[1]), die gezeigt haben, dass die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls infolge der Zusammenstösse mit positiven Ionen eine überschüssige Energie von einigen Volt erfordert (das angeregte Wasserstoffmolekül zerfällt mit Energieniveau 11·5 Volt).

So bekommt die alte Vorstellung von der Aktivierungswärme einen anderen Sinn und wir erhalten einen bestimmteren Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit von Molekülen, die eine Energie besitzen, die die für den Übergang notwendige Größe übertrifft. Für Systeme mit den „bergartigen" Kurven der potentiellen Energie besteht eine Umwandlungswahrscheinlichkeit ohne Übergang über das Maximum. Wenn aber der Kurvenabfall (d. h. die Energie der kompensierenden Prozesse) nicht gross ist, so besteht diese Wahrscheinlichkeit nur für einen winzigen Teil der Moleküle mit einer inneren Energie, die das der Endreaktion entsprechende Energieniveau übertrifft (siehe Fig. 3). Aber ebenso wie im Falle $Q = A$ sichert das Erreichen dieses Niveaus infolge der kleinen Übergangswahrscheinlichkeit bei nahen Werten von Q und A die Umwandlung noch nicht und tatsächlich kann die Reaktion nur durch die Moleküle mit grossem Energieüberschuss vor sich gehen[2]). Nur im Falle von exothermischen oder schwach endothermischen Reaktionen, d. h. im Falle der totalen Kompensation, ist die Wahrscheinlichkeit eines spontanen monomolekularen Zerfalls gross genug, so dass man eine nach dieser Ordnung vor sich gehende Reaktion beobachten kann. Das experimentelle Material bestätigt dieses Resultat. Alle typischen monomolekularen Reaktionen sind energetisch sehr gut kompensiert. Im Falle von zweiatomigen Molekülen, wo der ganze Prozess in einer endothermischen Zerreissung der Atombindung besteht, ist die Zerlegung nach dem monomolekularen Gesetz noch niemals beobachtet worden. Der Zerfall von dreiatomigen Molekülen schliesst auch den exothermischen Prozess der Bildung eines stabilen zweiatomigen Moleküls ein. Darum ist

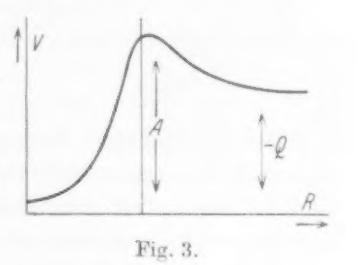


Fig. 3.

[1]) LEIPUNSKY und SCHECHTER, Z. Physik 50, 857. 1930. [2]) Siehe die Rechnung von WIGNER in der Arbeit von BONHOEFFER und HARTECK. Z. physikal. Ch. (B) 4, 126. 1929

schon im Falle von O_3 die monomolekulare Ordnung möglich, obgleich ihre Wahrscheinlichkeit infolge der starken Endothermität sehr klein ist. Es wäre kaum zu erwarten, dass der monomolekulare Zerfall in diesem Falle bemerkbar würde, da der bimolekulare Prozess einem quantenmechanisch viel vorteilhafteren exothermischen Prozess ($Q = +72$) entspricht. Die Wahrscheinlichkeit einer energetischen Kompensation nimmt für grössere Moleküle zu, weil bei wachsender Komplikation des Moleküls immer neue Kombinationen erscheinen siehe z. B. Fig. 4*a* und *b*). Hier liegt die Erklärung der schon lange bekannten Tatsache, dass bei den monomolekular zerlegenden Substanzen komplizierte Moleküle dominieren. Man hat aber dieser Tatsache eine zu grosse Bedeutung zugeschrieben, was aus der Existenz des monomolekularen Zerfalls für N_2O_5 (und wahrscheinlich auch für NO_2Cl) — siehe Tabelle 1 — offensichtlich ist.

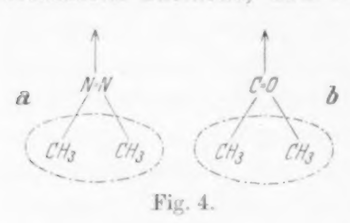


Fig. 4.

Die angeführten Betrachtungen gestatten, den Gang von bestimmten Prozessen nach mono- oder bimolekularen Gesetzen zu erklären. Wir wollen von diesem Standpunkt aus untersuchen, welche Reaktionen bimolekular sein müssen. Wenn man eine grosse Menge von Reaktionen beiseite lässt, bei welchen die höhere Ordnung, gewöhnlich die Bimolekularität, durch die Notwendigkeit der Teilnahme von zwei verschiedenen Substanzen an der Reaktion bedingt wird, wie z. B. die Verbindung des Jods mit Wasserstoff, so ergibt sich, dass in einer Mehrzahl von Fällen des bimolekularen Zerfalls von gleichen Molekülen die Auswahl der Ordnung durch die Notwendigkeit der Teilnahme von zwei Molekülen für die energetische Kompensation bedingt wird (Auger-Effekt). Für zwei zusammenstossende Molekeln Cl_2O oder N_2O ergibt sich die Möglichkeit des Übergangs in $2Cl_2 + O_2$ oder $2N_2 + O_2$ unmittelbar ohne Bildung von freien Atomen. In diesen Fällen wird die Zerreissung der Bindung $N-O$ oder $Cl-O$ durch die Bildung der neuen Bindung $O-O$, $N-N$ und $Cl-Cl$ überkompensiert.

Als einfachstes Beispiel kann die Zerlegung der Moleküle von Halogenwasserstoffen, z. B. HJ dienen. Hier ist für das Molekül nur ein unkompensierter, stark exothermischer Zerfall in die Atome H und J möglich. Für zwei angenäherte Moleküle aber ist der Übergang in einen neuen, auch sehr stabilen Zustand möglich, wobei die Zer-

reissung von zwei $H—J$-Bindungen durch die Bildung von zwei neuen Bindungen $H—H$ und $J—J$ kompensiert wird. Ein solcher Zerfall des Moleküls HJ ist gewissermassen analog der monomolekularen Umwandlung eines komplizierteren Moleküls H_2J_2. Gerade für diesen Fall ist eine interessante Rechnung in einer während des Drucks erschienenen Arbeit von VILLARTS [1]) durchgeführt. Seine Betrachtung der bimolekularen Reaktionen ist in einigen Beziehungen der unseren sehr nahe.

Im Falle von HJ besteht die Möglichkeit der Auswahl nur zwischen der einfachen Aktivierung und dem bimolekularen spontanen Übergang. Öfter muss man aber zwischen dem schlecht kompensierten monomolekularen Vorgang und dem gut kompensierten bimolekularen wählen. Zu dieser Kategorie gehört die schon oben erwähnte, bimolekular vor sich gehende Zerlegung N_2O, Cl_2O, O_3.

Ein grosses Interesse bietet der Fall, dass für eine Reaktion mehrere verschiedene Zerfallsrichtungen möglich sind, wie z. B. für H_2O_2 in O_2+H_2, H_2O+O und $2\,OH$ und schliesslich $2H_2O_2=O_2+2H_2O$.

Von diesem Standpunkt aus konnte man in einigen Fällen das Vorherrschen gewisser Richtungen und die bevorzugte Bildung gewisser Produkte beim Zerfall vorhersagen und erklären, wenn es möglich wäre — sei es auch nur sehr grob — die Aktivierungswärme der großen Moleküle zu berechnen. Dabei nehmen wir jeden Prozess als unabhängig an; seine Wahrscheinlichkeit sei also mit der Wahrscheinlichkeit anderer Prozesse nicht verknüpft. Im Falle der Zerlegung von Kohlenwasserstoffen, z. B. von Butan, liegen die Reaktionswärmen aller drei möglichen Prozesse sehr nahe beieinander:

$$C_4H_{10}=C_4H_8+H_2 \quad -30 \text{ kcal}$$
$$C_4H_{10}=C_3H_6+CH_4 \quad -29 \text{ ,,}$$
$$C_4H_{10}=C_2H_4+C_2H_6 \quad -33 \text{ ,,}$$

Die Dissoziationswärme der Bindungen muss aber für die erste Reaktion maximal sein bei homogenen Zerfall, weil $D_{H-C}>D_{C-C}$; deshalb kann man in den Zerlegungsprodukten das Vorherrschen von Methan, Äthylen und Äthan erwarten.

Als ein zweites Beispiel kann man die zwei Möglichkeiten der Zerlegung von Essigsäure betrachten:

$$CH_3COOH=CH_4+CO_2+3 \text{ kcal}$$
$$CH_3COOH=CH_3OH+CO-33 \text{ kcal.}$$

[1]) VILLARTS, J. Am. chem. Soc. 52, 1783. 1930.

Die Arbeit des Zerreissens einzelner Bindungen in Molekülen vom Typus CH_3COOH kennen wir noch nicht genau; doch zeigt eine einfache Abschätzung für einen sicher übertriebenen Wert $A = 70$, dass die monomolekulare homogene Reaktion ausschliesslich nach dem ersten Schema gehen muss, da für sie $\frac{A - Q}{\sqrt{A}} \cong 8{\cdot}6$ und B nach der Fig. 7 $\cong 3 \cdot 10^{12}$ ist, während für die zweite Variante $\frac{A - Q}{\sqrt{A}} \cong 4{\cdot}4$ und $B = 3 \cdot 10^4$ ist. (Für diese Abschätzung ist angenommen, dass A für beide Reaktionen gleich ist.) Dieselbe Betrachtung gibt bei ihrer Anwendung auf die Zerlegung von $HCOOH$ in a) H_2O und CO oder b) $H_2 + CO_2$ keine eindeutigen Resultate, da in diesem Falle die Reaktionswärmen der beiden Prozesse sich viel weniger voneinander unterscheiden; es ist für a) $Q = -11$, für b) $Q \cong 0$. Es ist interessant, dass die Berücksichtigung der Reaktionswärme es gestattet, in sehr einfacher Weise den Verlauf dieser Reaktion in einer der beiden Richtungen zu erklären, je nach dem Wandmaterial. Im Falle von Materialen, die den Wasserstoff oder die Kohlensäure selektiv adsorbieren, muss die zweite Richtung vorherrschen, da die Oberflächenreaktion unter Wasserstoffabgabe in diesem Falle mit einem starken exothermischen Effekt erfolgt, im Gegensatz zu dem Falle von Wandmaterial, das selektiv das Wasser oder das Kohlenoxyd, nicht aber den Wasserstoff adsorbiert; hier muss die Zerlegung in Kohlenoxyd und Wasser vorherrschen. Im Falle von Materialien, die die Zerlegungsprodukte beider Reaktionen mit grosser Wärmeabgabe adsorbieren, müssen schliesslich die beiden Umwandlungstypen gleichzeitig stattfinden.

Endlich bietet für Moleküle vom Typus O_2, N_2 auch der bimolekulare Prozess keine Vorteile. Für solche Reaktionen kann als einzige Bedingung für die Vergrösserung der Wahrscheinlichkeit und der Geschwindigkeit des Zerfalls nur die Adsorption auf einer entsprechenden Oberfläche dienen. Hier liegt wahrscheinlich eine der Ursachen der grossen Verbreitung von katalytischen Reaktionen gerade bei den einfachsten Molekülen.

In der Tabelle 1 sind die energetischen und kinetischen Konstanten der monomolekularen Gasreaktionen zusammengestellt. In der zweiten Spalte ist die Gleichung der Reaktion angegeben, in der dritten die Aktivierungswärme (eine immer negative Grösse) in Kilogrammcalorien, in der vierten der dekadische Logarithmus von B

(B ist die Konstante der ARRHENIUSschen Gleichung $k = Be^{-\frac{A}{kT}}$), in der fünften $\sqrt{A}$, in der sechsten die Reaktionswärme Q in Kilogrammcalorien, in der siebenten $A-Q$, d. h. die Summe der Reaktions- und Aktivierungswärme. (Die absoluten Werte von A und Q summieren sich für exothermische Reaktionen, für endothermische Reaktionen wird Q von A subtrahiert). In der neunten Spalte ist der Reaktionstypus (Zerlegung oder Isomerisation) angegeben, in der zehnten die Empfindlichkeit der Geschwindigkeitskonstante gegen Druckveränderungen. Für die Mehrzahl der monomolekularen Gasreaktionen sind alle nötigen Konstanten bekannt; Q ist, wo es möglich war, aus der Verbrennungswärme berechnet worden, wobei für einige Reaktionen zwei Zahlen für zwei mögliche Umwandlungstypen gegeben sind, z. B. für den Äthyläther die Zerlegungswärme für die Spaltungen in Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff ($Q = -8$) und die Umwandlungswärme des Äthers in Formaldehyd und Methan ($Q = -3$) usw. Für Azoverbindungen der aliphatischen Reihe sind die Verbrennungswärmen unbekannt, und man kann Q nur auf indirektem Wege nach der Analogie mit aromatischen Azoverbindungen abschätzen. Auf Grund einer solchen Analogie hält RAMSPERGER Q für grösser als $+20$ kcal. Wir nehmen sie gleich $+25$ kcal an, was wahrscheinlich noch zu klein ist.

In der Tabelle 2 sind die monomolekularen Reaktionen in der flüssigen Phase verglichen, deren Ergebnisse vorzugsweise aus einer zusammenfassenden Tabelle von CHRISTIANSEN entnommen sind. In diesem Falle ist die Berechnung der Reaktionswärme nicht so einfach, da in Q die Lösungswärmen des Ausgangsstoffs und der Reaktionsprodukte eingehen. In der Mehrzahl der Fälle sind diese Grössen unbekannt und die unmittelbare Messung von Q fehlt. Darum ist die Reaktionswärme dieser Reaktionen aus der Verbrennungswärme der entsprechenden Gase berechnet und kann nur zur Orientierung über die tatsächliche Reaktionswärme im gelösten Zustand dienen.

Schliesslich sind in der Tabelle 3 einige Beispiele für Reaktionen angeführt, für welche man auf Grund des Kompensationsprinzips Monomolekularität erwarten kann. Es sind dies exothermische oder nur wenig endothermische Reaktionen, bei denen die Teilnahme von zwei Molekülen keine wesentliche Vergrösserung der Reaktionswärme hervorruft. Wir sehen, dass man ausser den schon bekannten Reaktionen noch die Existenz einer Reihe von neuen Prozessen dieses Typus

Tabelle 1. Zusammenstellung der Ergebnisse

Nr.	Reaktionsgleichung	A	$\lg_{10} B$	$\sqrt{A}$	Q	$A-Q$
	I. Die Zersetzung von aliphatischen Azoverbindungen.					
1	$C_3H_7N_2C_3H_7 = C_6H_{14} + N_2$	40·9	13·6	6·4	$>20 \sim 25$*)	65·9
2	$C_3H_7N_2CH_3 = C_4H_{10} + N_2$	47·5	15·3	6·9	$>20 \sim 25$	72·5
3	$CH_3N_2CH_3 = C_2H_6 + N_2$	51·2	16·0	7·15	$>20 \sim 25$	76·2
	II. Die Zersetzung von einfachen Äthern.					
4	$CH_3OCH_3 \xrightarrow{a} [CH_4 + COH_2] \xrightarrow{a}$; $CH_3OCH_3 \xrightarrow{b} CH_4 + CO + H_2$	58·5	13·05	7·64	$-3·5$ $+7·7$	55·0 66·2
5	$C_2H_5OC_2H_5 \xrightarrow{a} [C_2H_6 + C_2H_4O] \xrightarrow{a}$; $C_2H_5OC_2H_5 \xrightarrow{b} C_2H_6 + CH_4 + CO$	53·0	11·5	7·28	$-3·5$ $+7·7$	49·5 60·7
	III. Die Zersetzung von Ketonen (und Aldehyden).					
6	$CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_6 + CO$	68·5	15·2	8·27	$-4·2$	64·3
7	$CH_3CH_2COH \rightarrow C_2H_6 + CO$	54·0	12·0	7·35	~ 0	54
	IV. Verschiedene andere Reaktionen.					
8	$CH_2OCH_2 \rightarrow CO + CH_4$	52·0	14·7	7·2	$+19·2$ $+25·7$	71·2 77·7
9	$(CH_3)_2CH \, . \, CH_2Br \rightleftarrows (CH_3)_3CBr$	6	1·5	2·44	—	4
10	Pinen $l \xrightarrow{C_{10}H_{16}}$ Dipenten	43·7	14·3	6·6	$+15$?	58·7
11	$N_2O_5 = [N_2O_3 + O_2] = N_2O_4 + {}^1/_2 \, O_2$	24·8	13·8	4·98	?	24·8
12	$NO_2Cl \xrightarrow{a} [NO_2 + Cl?] \xrightarrow{a}$; $NO_2Cl \xrightarrow{b} 2\,NO_2 = 2\,NO_2 + Cl_2$	28·0	13?	5·3?	—	—

[1]) Ramsperger, J. Am. chem. Soc. **50**, 714. 1928. [2]) Ramsperger, J. Am. chem. Soc. **51**, 2135. 1929. [3]) Ramsperger, J. Am. chem. Soc. **49**, 912, 1495. 1927. [4]) Hinshelwood und Askey, Pr. Roy. Soc. **115**, 215. 1927. [5]) Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. **114**, 84. 1927. [6]) Hinshelwood und Hutchinson, Pr. Roy. Soc. **111**, 245. 1926. [7]) Hinshelwood und Tompson, Pr. Roy. Soc. **113**, 221. 1927. [8]) Heckert und Mack, J. Am. chem. Soc. **51**, 2706

über die monomolekularen Reaktionen in der Gasphase.

$\frac{A-Q}{\sqrt{A}}$	Reaktionstypus	Die Wirkung des Druckes	Bemerkungen	Autor
10·3	Typus I Das Abspalten des Stickstoffs mit gleichzeitiger unmittelbarer Vereinigung der zwei Radikale	schwach	*) Die Angaben für Q sind aus der Fussnote der Ramsperger-schen Arbeit genommen. Bis jetzt wurde die Verminderung von k bei kleinen Drucken noch nicht festgestellt	Ramsperger[1]
10·5		normal		„ [2]
10·7		normal		„ [3]
7·37 8·66	Typus I	stark	Die Reaktion kann man entweder als einen Zerfall des Moleküls in drei Teilchen betrachten, wobei CO abgespalten wird und die Wasserstoffatome mit den Radikalen zu Kohlenwasserstoffen oder zu H_2 vereinigt werden oder als das primäre Abspalten von CO mit gleichzeitiger Bildung von Aldehyden	Hinshelwood[4]
6·8 8·34	Typus I	stark		„ [5]
7·78	Typus I	normal	Die Reaktion besteht im Abspalten von CO mit gleichzeitiger Bildung von Äthan	„ [6]
—	—	normal		„ [7]
9·89 10·8	Typus I	sehr stark	Es bestehen zwei Möglichkeiten des Zerfalls: unmittelbare Bildung von Methan und Kohlenoxyd oder primäre Bildung von Acetaldehyd	Heckert und Mack[8]
—	Typus II	—		Dienger[9]
6·6	Typus II	schwach	Die Verminderung von k ist bis jetzt noch nicht beobachtet	Smith[10]
4·98	Typus I	sehr schwach		Die Literatur[11] siehe bei Schumacher und Sprenger[12]
5·3?	Typus I?	stark		

1929. [9]) Dienger, Z. physikal. Ch. **136**, 93. 1928. [10]) Smith, J. Am. chem. Soc. **49**, 43. 1927. [11]) Daniels und Johnston, J. Am. chem. Soc. **43**, 53. 1921. Ramsperger und Tolman, Pr. Nat. Acad. Washington **16**, 6. 1930. Daniels, J. Am. chem. Soc. **52**, 1472. 1930. [12]) Schumacher und Sprenger, Z. Elektrochem. **35**, 653. 1929.

Tabelle 2. Monomolekulare Reaktionen in der flüssigen Phase.

Nr.	Reaktion	Lösungsmittel	A	$\lg_{10} B$	$\sqrt{A}$	Q	Bemerkungen
	A. Die Wirkung des Lösungsmittels.						
	I. Die Zersetzung von Camphocarbonsäuren.						
1	$C_{11}H_{16}O_3 \rightarrow C_{10}H_{16}O + CO_2$	Wasser	29·7	13·1	5·45	~ 0	Die Reaktionswärme muss hier negativ sein, da Q in Gasphase gleich Null anzunehmen und die Lösungswärme für Säure gewöhnlich grösser als für die Kohlenwasserstoffe ist.
2	$C_{11}H_{16}O_3 \rightarrow C_{10}H_{16}O + CO_2$	Acetophenon	29·0	13·2	5·38	—	
3	$C_{11}H_{16}O_3 \rightarrow C_{10}H_{16}O + CO_2$	Benzol	27·8	12·6	5·27	—	
4	$C_{11}H_{16}O_3 \rightarrow C_{10}H_{16}O + CO_2$	Anilin	22·5	10·0	5·74	—	
	II. Die Umwandlung von Harnstoff.						
5	$CO(NH_2)_2 \rightleftarrows NH_4OCN + H_2O \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2$*)	Wasser	32·1	14·4	5·66	-8	*) FAWSIT und BURROWS haben gezeigt, dass die Hydrolyse von Harnstoff über cyansaures Ammonium geht und geben an, dass die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion durch diese bedingt ist.
6	$CO(NH_2)_2 \rightleftarrows NH_4OCN + H_2O \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2$	10%iger Äthylalkohol	32·3	14·5	5·68	-8	
7	$CO(NH_2)_2 \rightleftarrows NH_4OCN + H_2O \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2$	20%iger „	32·0	14·3	5·65	-8	
8	$CO(NH_2)_2 \rightleftarrows NH_4OCN + H_2O \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2$	30%iger „	30·9	13·6	5·56	—	
9	$CO(NH_2)_2 \rightleftarrows NH_4OCN + H_2O \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2$	40%iger „	31·3	13·8	5·60	—	
10	$CO(NH_2)_2 \rightleftarrows NH_4OCN + H_2O \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2$	60%iger „	29·3	12·5	5·41	—	
11	$CO(NH_2)_2 \rightleftarrows NH_4OCN + H_2O \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2$	80%iger „	30·4	13·0	5·51	—	
	III. Die Dissoziation von tetrasubstituiertem Ammoniumbromid in Amin und Halogenalkyl.						
12	$(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)NBr$	Chloroform	30·0	16·7	5·48	—	
13	$(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)NBr$	Bromoform	27·7	15·2	5·26	—	
14	$(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)NBr$	Tetrachloräthan	24·3	13·6	4·93	—	
	IV. Der Übergang von chlorsubstituierten						

12	$(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)NBr$	Chloroform	30·0	16·7	5·48	—	
13	$(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)NBr$	Bromoform	27·7	15·2	5·26	—	
14	$(CH_3)(C_3H_5)$ [illegible]	Tetrachloräthan	24·3	13·6	4·93	—	
	IV. Der Übergang von chlorsubstituierten aliphatischen Aminen in heterocyclische Verbindungen.						
15	$NH_2(CH_2)_4 \cdot CH_2Cl \rightleftarrows CH_2\left\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\right\rangle NH_2Cl$	Tetrachloräthan	14·4	6·0	3·79	—	CHRISTIANSEN u. KRAMERS, Z. physikal. Ch. **104**, 470. 1923.
16	$NH_2(CH_2)_4CH_2 \rightleftarrows CH_2\left\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\right\rangle NH_2Cl$	Benzol	15·0	5·9	3·87	—	
16a	$NH_2(CH_2)_4CH_2 \rightleftarrows CH_2\left\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}\right\rangle NH_2Cl$	Wasser	20·8	11·3	4·58	—	
	V. Die Zersetzung von Malonsäure.						
17	$CH_2(COOH)_2 = CH_3COOH + CO_2$	Schmelze	31·8	13·3	5·64	∼ 0	
18	$CH_2(COOH)_2 = CH_3COOH + CO_2$	Wasser	34·0	15·6	6·32	∼ 0	
	VI. Dissoziation von Triäthylsulfinbromid.						
19	$(C_2H_5)_3SBr$	Tetrachloräthan	31·1	16·4	5·58	—	
20	$(C_2H_5)_3SBr$	Essigsäure	29·3	13·3	5·41	—	
21	$(C_2H_5)_3SBr$	Propylalkohol	33·7	16·4	5·81	—	
22	$(C_2H_5)_3SBr$	Amylalkohol	33·3	17·8	5·76	—	
23	$(C_2H_5)_3SBr$	Benzylalkohol	35·9	17·4	6·0	—	
24	$(C_2H_5)_3SBr$	Nitrobenzol	28·5	15·1	5·35	—	

B. Die kinetischen Konstanten ähnlicher Reaktionen.

	I. Die Dissoziation von tetrasubstituiertem Ammoniumbromid.						
25	$CH_3 \cdot C_3H_5 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_4CH_3NBr$	Chloroform	30·0	16·7	5·48	< 0	CHRISTIANSEN u. KRAMERS, Z. physikal. Ch. **104**, 470. 1923.
26	$C_3H_5C_6H_4Br(CH_3)_2NBr$	„	30·4	17·2	5·51	< 0	
	Ia. Dasselbe in Tetrachloräthan.						
27	$CH_3 \cdot C_3H_5 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_4CH_3NBr$	Tetrachloräthan	24·3	13·6	4·93	—	
28	$C_3H_5 \cdot C_6H_4Br \cdot (CH_3)_2NBr$	„	28·0	15·7	5·29	—	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Reaktion	Lösungsmittel	A	$\lg_{10} B$	$\sqrt{A}$	Q	Bemerkungen
	II. Die Zersetzung von Diazoverbindungen.						CHRISTIANSEN u. KRAMERS, Z. physikal. Ch. **104**, 470. 1923.
29	$C_6H_5N_2Cl \cdot H_2O \rightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl$	Wasser	24·3	13·6	4·93	$\gg 0$	
30	$o\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot H_2O$	"	25·1	14·6	5·01	$\gg 0$	
31	$m\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot H_2O$	"	22·9	13·0	4·78	$\gg 0$	
32	$p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot H_2O$	"	27·9	15·0	5·28	$\gg 0$	
	III. Die Zersetzung von Sulfo- und Nitrodiazoverbindungen.						
33	$p\text{-}SO_3C_6H_4N_2Cl$	Wasser	28·2	14·9	5·31	$\gg 0$	
34	$m\text{-}NO_2C_6H_4N_2Cl$	"	30·5	15·6	5·52	$\gg 0$	
	IV. Isomerisation des Harnstoffs.						
35	$CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_4CNO + H_2O \rightarrow 2\,NH_3 + CO_2$	Wasser	32·1	14·4	5·66	—	
36	$CONH_2 \cdot NHCH_3 \rightarrow$	"	33·1	14·7	5·75	—8	
37	$CONH_2N(CH_3)_2 \rightarrow$	"	31·5	14·9	5·61	—	
	V. Verschiedene monomolekulare Reaktionen.						
38	$HCOOH = H_2O + CO$	90%ige Schwefelsäure	24·8	14·0	6·28	+7·5	
39	Die Umwandlung von Triazolderivaten	Wasser	25·0	16·7	5·0	—	
39a	Die Umwandlung von Triazolderivaten	Äthylalkohol	28·3	18·4	5·3	—	
40	Chlorbutylaminchlorhydrat = Pyrolidinchlorhydrat	Wasser	20·8	11·3	4·56	~ 0	
41	δ-Chlorbutylamin = Pyrolidinchlorhydrat	"	19·8	12·4	4·45	—	

Tabelle 3.

A. Reaktionen, für welche man Monomolekularität erwarten kann.

Reaktion	Q	Bemerkungen
Typus I: Zersetzungen.		
I. Die Zersetzung von Estern in CO_2 und Kohlenwasserstoff	$\sim +15$	Beispiele: $CH_3CO_2C_2H_5 = CO_2 + C_3H_8$; $C_6H_5CO_2CH_3 = C_6H_5CH_3 + CO_2$.
II. Die Zersetzung von aromatischen Azoverbindungen	$\sim +62$?!	Beispiel: $(C_6H_5)_2N_2 = C_{12}H_{10} + N_2$.
III. Die Zersetzung von Alkoholen:		
a) In Olefin und Wasser	~ -4	Die bimolekulare Reaktion, welche zum Äthyläther und Wasser führt, hat keine Vorzüge, denn Q ist in diesem Falle $\sim = -5$.
b) In Aldehyd und Wasserstoff	~ -4	
IV. Die Zersetzung von Aminosäuren in Kohlendioxyd und Amin	~ -10	Der bimolekulare Zerfall hat keine Vorzüge.
V. Die Zersetzung von einigen höheren Oxydationsstufen	> 0	Beispiel: $KClO_4 \rightarrow KCl + 2\,O_2$.
Typus II: Die Isomerisationen.		
I. Benzidinumlagerung	$\sim +48$	Beispiel: $C_6H_5N_2C_6H_5 = C_{12}H_{10}(NH_2)_2$.
II. Die Umlagerung von Trimethylenverbindungen in die entsprechenden Verbindungen der olefinischen Reihe	$\sim +8$	
III. Isomerisation der bicyclischen Terpene in die monocyclischen	$\sim +15$	Beispiel: Pinen $\rightarrow$ Dipenten.
IV. Der Platzwechsel zwischen Gruppen und Bindungen	—	Beispiel: $CH_2 = CH{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH = CH{-}CH_3$.

B. Reaktionen, für welche die Monomolekularität wenig wahrscheinlich ist.

I. Der Zerfall von vielen Stickstoffverbindungen, welche nur ein Stickstoffatom im Molekül enthalten. Beispiele: Die Zersetzung von Aminen der aliphatischen und besonders der aromatischen Reihe $C_6H_5NH_2$; CH_3NH_2; auch NH_3.

II. Die Zersetzung von einfachsten organischen Haloidverbindungen. Beispiel: $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$ ist ungünstiger als $2\,C_2H_5Cl = Cl_2 + C_4H_{10}$.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

III. **Die Zersetzung von HN_3. Monomolekular: $H + N_3$ oder $HN + N_2$ endothermisch. Dagegen ist für die Reaktion $2HN_3 = 3N_2 + H_2$ ($Q > 100$ kcal).**

IV. **Die Reaktionen mit Ausscheidung fester Phase (Reaktionsprodukte). Beispiel: Der Zerfall von Hydriden der Metalle. In solchen Fällen kann die Reaktion nur auf der Oberfläche des entsprechenden festen Autokatalysators exothermisch verlaufen, z. B. der AsH_3-Zerfall.**

vorhersehen kann, die noch nicht untersucht sind. Die Prüfung dieses Schlusses wäre für unsere Theorie von grossem Interesse. In allen diesen Fällen kann man die monomolekulare Reaktion nur dann feststellen, wenn sie nicht durch katalytische Prozesse maskiert wird. Die Empfindlichkeit gegenüber der Katalyse erklärt wahrscheinlich das Fehlen von Daten über die monomolekulare homogene Zerlegung der Ameisensäure und des Äthylalkohols. Ferner ist in der Tabelle eine Reihe von Stoffen angeführt, deren einfache monomolekulare Umwandlung wenig wahrscheinlich ist. Für einen Teil von diesen Reaktionen erscheint eine bimolekulare Zerlegung am wahrscheinlichsten, z. B. für die Stickstoff-Wasserstoffsäure oder für die Zerlegung des Hydrazins. Für andere Stoffe dieser Tabelle führt der einfachste Weg über eine autokatalytische Reaktion, wobei die festen Reaktionsprodukte als Katalysatoren dienen. Ohne den Keim der festen Phase sind die Reaktionen dieser Gruppe stark endothermisch; deshalb ist die spontane Umwandlung der entsprechenden Stoffe wenig wahrscheinlich. Bei der Anwesenheit einer festen Oberfläche ist aber der Prozess gut kompensiert und kann deshalb monomolekular verlaufen. Hier liegt wahrscheinlich die Erklärung der allgemein bekannten Kinetik der Zerlegung des Arsenwasserstoffs, der festen Carbonate usw.

Aus den Tabellen 1 und 2 ist leicht zu ersehen, dass alle gegenwärtig bekannten monomolekularen Reaktionen zu einem von zwei Grundtypen gehören. Dies ist entweder das Ausschleudern irgendeines bestimmten Teils oder einer Gruppe, die selbständig existieren kann, aus dem Molekül (CO, CO_2, N_2), mit dem parallel laufenden Prozess der Verbindung der frei gebliebenen Atome oder Radikale zu einem neuen Teilchen (siehe Fig. 4) oder aber eine isomere Umgruppierung des Moleküls. Als Beispiel der Reaktionen vom ersten Typus kann die von Ramsperger[1]) untersuchte Zerlegung des Azomethans dienen, als Beispiel der Reaktion vom zweiten Typus der gegenseitige Über-

[1]) Ramsperger, loc. cit.

gang der optischen Isomere von Pinen (siehe Anmerkung auf S. 77). Im ersten Falle führt der Prozess zum Freiwerden des Stickstoffmoleküls aus dem Molekül der Azoverbindung, wobei die Zerreissung von zwei $C-N$-Bindungen zur Bildung einer neuen $C-C$-Bindung zwischen zwei Methylgruppen erforderlich ist. Ausser diesem kompensierenden Prozess muss man noch den bisher nicht berechneten, aber sicher stark exothermischen Übergang der in dem Molekül vorhandenen Azogruppe in das Molekül des gasförmigen Stickstoffs berücksichtigen. Leider sind wir jetzt noch nicht imstande, die für jede von diesen Phasen erforderliche Arbeit zu berechnen, da alle energetischen Konstanten, die durch optische Methoden erhalten wurden, zu den einfachsten zweiatomigen Molekülen gehören. Es ist nun offenbar, dass die $N-N$-Bindung in den Azoverbindungen und in dem gasförmigen Stickstoff oder das CO in Säuren sowie Ketonen und das gasförmige CO ganz verschieden sind. Diese Gruppen befinden sich im Molekül in einem angeregten Zustand, und als kompensierenden energetischen Prozess muss man neben der Bildung der neuen Bindung auch den Übergang der freiwerdenden Gruppe aus dem angeregten Zustand in den normalen berücksichtigen. Die quantitative Berechnung dieser Grössen scheint jetzt unmöglich zu sein.

Im Falle des Pinens erfordert die Isomerisation ebenfalls das Zerreissen der einen und die Bildung der anderen $C-C$-Bindungen. Die Reaktionen der beiden Gruppen sind so gut energetisch kompensiert, dass bei ihnen Prozesse mit einem wesentlich negativen Wärmeeffekt vollkommen fehlen und die Prozesse mit einer verschwindenden oder fast verschwindenden Wärmetönung vorherrschen. Diese Gesetzmässigkeit, die — wie es scheint — bis jetzt von keinem noch bemerkt worden ist, kann man als Bestätigung unseres Standpunktes betrachten, während vom klassischen Standpunkt aus die Monomolekularität von endo- und exothermischen Reaktionen gleichwahrscheinlich ist.

Wenn der oben angeführte Gedankengang richtig ist, so muss er gestatten, die vorherrschende Richtung und Ordnung von bisher kinetisch noch nicht untersuchten und auch noch nicht beobachteten Prozessen vorherzusagen.

Der entwickelte Standpunkt ermöglicht gegenwärtig nur ein qualitatives Vorhersagen der wahrscheinlichen Umwandlungsrichtung von komplizierten Molekülen sowie der möglichen Beimischungen und Verunreinigungen der Grundprodukte der Reaktion.

Die Gleichungen (21) und (10a) geben keine Anhaltspunkte, um die Grösse der Geschwindigkeitskonstante bei sehr tiefen Temperaturen zu beurteilen. Oben sind die Gründe angeführt, warum diese Geschwindigkeitskonstante eine sehr kleine Grösse sein muss. Bei diesen Temperaturen ist nämlich der monomolekulare Übergangsprozess nur für exothermische Prozesse möglich. Für die Reaktionen mit kleinem A und grossem Q kann man a priori die Möglichkeit der Erhaltung einer sehr kleinen und doch bei sehr tiefen Temperaturen messbaren Geschwindigkeit nicht ausschliessen. Nach diesem Typus geht wahrscheinlich die von Simon bei den Temperaturen 30° und 40° K beobachtete verhältnismässig rasche Umwandlung der Modifikationen des festen Sauerstoffs vor sich. Die einzelnen zerstreuten Beobachtungen [siehe z. B. die Bemerkung von Le Blanc und Sachse[1]) über die Absorption von Sauerstoff an Nickeloxyd] sprechen für die Erhaltung der Geschwindigkeit einiger Reaktionen auch bei sehr tiefen Temperaturen. Leider fehlt bis jetzt noch eine systematische Untersuchung dieser für die gegenwärtige Kinetik sehr interessanten Frage.

Es sei bemerkt, dass es vom quantenmechanischen Standpunkt aus keine Gründe dafür gibt, die monomolekularen Gasreaktionen in eine besondere Kategorie einzustellen; für die Analyse der Erscheinungen kann das reiche Material über monomolekulare Reaktionen in Lösungen herangezogen werden.

Die quantitative Prüfung der abgeleiteten Beziehungen wird ausserordentlich erschwert durch die Inhomogenität des Erfahrungsmaterials über die monomolekularen Reaktionen, dessen systematische experimentelle Untersuchung erst in den letzten Jahren begonnen wurde. Die Mehrzahl der Daten, besonders für Reaktionen in der flüssigen Phase, ist aus den alten Arbeiten entnommen, deren Methodik oft nicht genügend zuverlässig war. In vielen Fällen ist auch der Mechanismus des Prozesses nicht klar genug.

Insofern die Konstante C der Gleichung $B = C e^{\varphi(A, Q)}$ bisher theoretisch noch nicht ermittelt werden konnte, ist die Berechnung der absoluten Werte von K nach dieser Gleichung unmöglich, und die Prüfung der Theorie wird auf die Prüfung der exponentiellen Abhängigkeit des Koeffizienten B von A und Q zurückgeführt. Da wir den Wert von l für verschiedene Bindungen nicht kennen, kann der Vergleich, streng genommen, nur für ganz analoge Reaktionen durch-

[1]) Le Blanc und Sachse, Z. Elektrochem. **32**, 204. 1926.

geführt werden, für die man als erste Annäherung denselben Wert von l annehmen kann. In diesem Falle muss auch Q konstant sein. Wir haben die exponentielle Beziehung zwischen A und B in allen Fällen geprüft, wo die Konstanten wenigstens zweier genügend ähnlicher Prozesse bekannt sind.

In den Fig. 5 und 6 sind $\log_{10} B$ als Ordinaten und $\sqrt{A}$ als Abszissen gewählt. Fig. 5 gibt den Zusammenhang zwischen $\sqrt{A}$ und $\log_{10} B$ für monomolekulare Gasreaktionen, Fig. 6 für analoge Reaktionen in der flüssigen Phase. In Fig. 5 geht die linke Gerade durch die Punkte für drei Azoverbindungen, auf dieselbe Gerade fällt auch

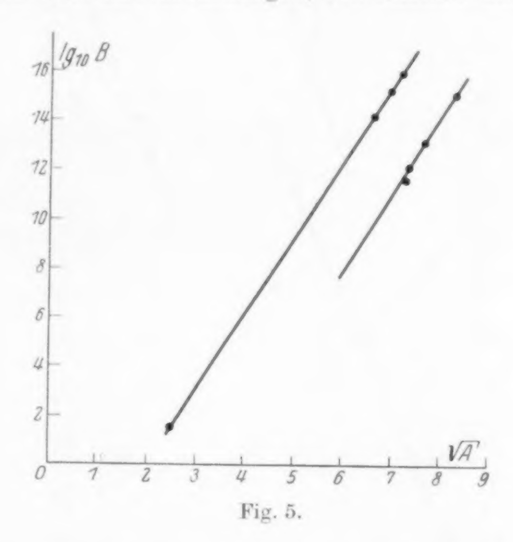


Fig. 5.

der Punkt für die von Diengler erforschte Reaktion Nr. 9. Diese Gerade liegt viel höher als die rechte Gerade, welche durch Zusammentreffen der Geraden für die zwei Äther sowie für Aceton und Propionaldehyd entstand. Sie stimmt überein mit dem exothermischen Charakter der ersten Reaktion. Auch der Punkt für den exothermischen Zerfall des Äthylenoxyds liegt viel höher als die entsprechenden Punkte für die Äther. Links oben muss der Punkt liegen, welcher dem Zerfall von N_2O_5 entspricht.

In Fig. 6 sind die Angaben für die verschiedenen Reaktionen in der flüssigen Phase (aus Tabelle 2) aufgetragen. Um die Wirkung von Lösungsmitteln und den Zusammenhang von B bei ähnlichen Reaktionen in derselben Lösung zu separieren, ist im letzten Falle der

0-Punkt des Koordinatensystems um zwei Einheiten nach rechts verschoben.

Die Gerade I ist durch die Punkte gezogen, die für die Dissoziation von tetrasubstituiertem Ammoniumbromid in drei Lösungen gefunden worden sind. Auf die Gerade II fallen die Angaben für die Reaktionen der Gruppen A I, A II, A IV und A V der Tabelle 2. Die Punkte für die Gruppe A VI (Nr. 19, 20, 21, 22, 23 und 24) sind in die Figur nicht eingetragen, da sie etwas streuen und nicht so regelmässig

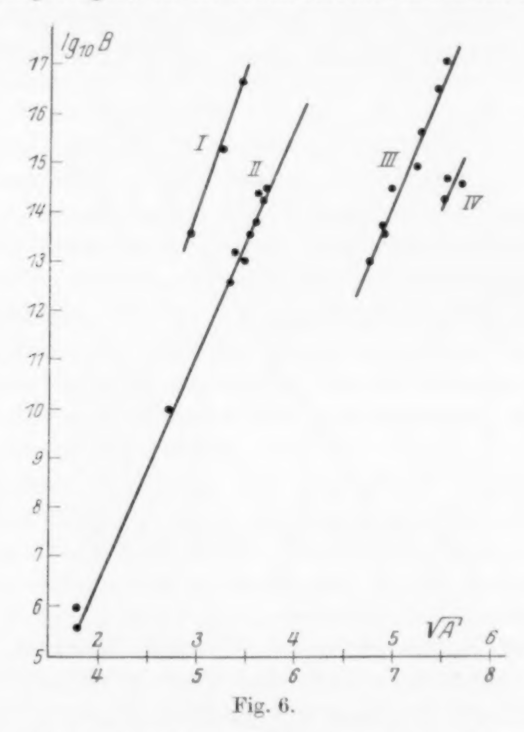


Fig. 6.

wie die Daten für andere Reaktionen liegen. Annähernd zeigen sie aber doch denselben Zusammenhang und liegen nahe der Geraden I.

Die Geraden für die Gruppen B I, B Ia, B II und B III liegen sehr nahe beieinander und sind deshalb alle durch eine Gerade III (Fig. 6) dargestellt. Harnstoff, Methylenharnstoff und Dimethylharnstoff bilden eine zweite Gerade. Alle drei Geraden sind beinahe parallel. In Fig. 7 ist die Abhängigkeit des $\log_{10} B$ von $(A-Q)$, in Fig. 8 die Abhängigkeit von $\frac{A-Q}{\sqrt{A}}$ aufgetragen. Beide Figuren gelten

für die Gasreaktionen, da man nur hier die Reaktionswärme mit ausreichender Genauigkeit berechnen kann. Im ersten Falle bekommt man ziemlich eine Gerade, auf welcher die Punkte für verschiedene monomolekulare Gasreaktionen liegen. Das zeigt, dass für verschiedene homöopolare Molekeln l von annähernd gleicher Grösse ist. Nur für Stickstoffpentoxyd liegen die Daten ganz ausserhalb dieser Geraden.

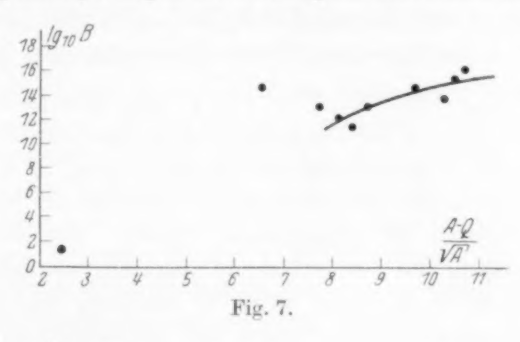


Fig. 7.

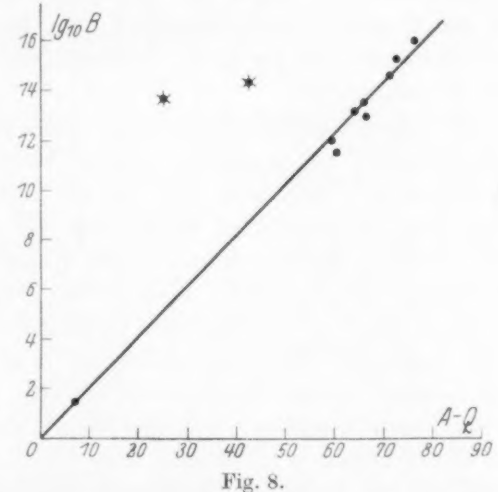


Fig. 8.

Der Punkt für die Isomerisation des Pinens ist auf den Fig. 7 und 8 falsch aufgetragen, denn wie aus der letzten Arbeit KASSELS[1]) folgt, besteht der Prozess nicht aus einem Übergang zum optischen Isomer, sondern aus einem Zusammenbrechen des Ringes mit der Bildung von Dipenten. Darum muss man anstatt $Q = 0$ ungefähr $Q = 15$ setzen, was den Punkt stark der Geraden nähert.

[1]) KASSEL, J. Am. chem. Soc. **52**, Nr. 5. 1930.

In Fig. 7 ist die Gesetzmässigkeit nicht so deutlich, die Punkte liegen zerstreut; doch auch in diesem Falle ist es klar, dass für verschiedene monomolekulare Gasreaktionen ein allgemeiner exponentieller Zusammenhang zwischen B und $\frac{(A-Q)}{\sqrt{A}}$ besteht. Auch hier fallen die Daten für Stickstoffpentoxyd aus der Reihe heraus. Wie aus den Fig. 7 und 8 ersichtlich ist, gibt die Gleichung (24): $B = C e^{\alpha'(A-Q)}$ befriedigendere Übereinstimmung mit der Erfahrung als die Gleichung (25): $B = C \cdot e^{\frac{\alpha(A-Q)}{\sqrt{A}}}$. Die erste Formel ist dem Gamowschen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit des Ausschleuderns eines α-Teilchens beim radioaktiven Zerfall analog. $\sqrt{A}$ erscheint im Nenner des Exponenten von Gleichung (25) infolge der Einführung der Oszillatorfunktionen für schwingende Atome. Wie erwähnt wurde, kann die Ableitung des Ausdrucks nur angenähert ausgeführt werden (eine eingehende Berechnung siehe in unserem nächsten Artikel). Leider ist es augenblicklich wegen der geringen Genauigkeit und Inhomogenität des Materials auch unmöglich, aus der Analyse des experimentellen Materials einen genaueren Ausdruck für die Abhängigkeit des B von A festzustellen.

5. Die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Gasreaktionen fängt bekanntlich bei genügend grosser Verminderung des Druckes an abzunehmen. Dabei wird aber nur die Verminderung des absoluten Wertes von k beobachtet, nicht aber der Übergang zur Bimolekularität, welchen Hinshelwood[1]) und Ramsperger[2]) aufzudecken versuchten. Die merkliche Verminderung von k für verschiedene Reaktionen fängt in verschiedenen Druckgebieten an. So ist sie für N_2O_5 nur unterhalb 0·04 mm erkennbar. Für Azoisopropan liegt sie wahrscheinlich in demselben Intervall (bis jetzt ist dies experimentell noch nicht erwiesen), während für Azomethan die Verminderung bei einem Druck $p > 50$ mm und für Methyläther bei einem Druck von 400 mm beginnt. Andererseits wird beim Übergang von Gasen in die kondensierte Phase bei gewöhnlichen Drucken eine Zunahme von k beobachtet, wie man dies aus den Ergebnissen von Lück über die Zerlegung des Stickstoffpentoxyds in den Lösungen und aus den Smitsschen Ergebnissen über die Änderung der Isomerisationsgeschwindigkeit von Pinen bei Verflüssigung oder Lösung in hochsiedenden organischen Flüssigkeiten ersieht. Auf einen der Haupt-

1) Hinshelwood, loc. cit. 2) Ramsperger, loc. cit.

faktoren, die in diesen Fällen wirken, hat noch LINDEMANN hingewiesen. Bei genügender Verminderung des Druckes hört nämlich die Hauptbedingung der Monomolekularität — das Vorherrschen der erfolglosen aktivierten Zusammenstösse — auf zutreffend zu sein, denn bei der Vergrösserung der freien Weglänge fällt die Wahrscheinlichkeit der thermischen Desaktivierung, während die Wahrscheinlichkeit der spontanen Umwandlung eines aktiven Moleküls wächst. Aus der Gleichung (21) folgt, dass die Wahrscheinlichkeit des spontanen Übergangs mit Zunahme von A (A ist überall negativ) exponentiell wächst; daher muss das Gebiet der niedrigen Werte um so höher anfangen, je grösser A und Q, und je kleiner n, die Zahl der Atome im Molekül, ist. Dies wird durch die Ergebnisse der Zerlegung von drei Azoverbindungen bestätigt: Während für Azoisopropan bei $A = 40{\cdot}9$ und $n = 22$ der kritische Punkt, d. h. der Druck, bei welchem die Verminderung von k merklich wird, bei 0·025 cm noch nicht erreicht ist, liegt er bei Methylisopropyldiimid [$A = 47{\cdot}5$, $n = 16$] bei 10 mm und endlich ist für Azomethan [$A = 51{\cdot}2$, $n = 10$] $p_{\min} > 50$ mm. Aus der Tabelle 1 ist leicht zu ersehen, dass auch in anderen Fällen grosse Werte von $P_{\min}$ grossen Werten von A entsprechen. Es ist auch die Erhaltung der Monomolekularität während der Reaktion bei jedem Anfangsdruck — trotz der Veränderung von k mit dem Anfangsdrucke — verständlich. Wie aus dem experimentellen Material folgt, ändert sich k überhaupt sehr langsam proportional dem p; andererseits sind die Unterschiede zwischen den Molekülen im Sinne der Aktivierung und Desaktivierung nicht so gross und die Rolle der bei der Reaktion verschwindenden Moleküle des Ausgangsstoffs können in der BOLTZMANNschen Verteilung die Moleküle der Reaktionsprodukte übernehmen. Je nach ihrem Charakter kann man darum bei kleinen Drucken kleine und glatte Veränderungen von k nicht nur im Sinne der Verminderung, sondern auch im Sinne der Vergrösserung erwarten, dagegen kann man bei der kleinen Messgenauigkeit von k in der Mehrzahl der hochtemperierten Reaktionen kaum hoffen, diese kleinen Veränderungen zu messen. In dieser Hinsicht bieten die Versuche von RAMSPERGER[1]) über die Wirkung von Äthan und Stickstoff auf die Geschwindigkeitskonstante k, die Zerlegungen von Azomethan und die HINSHELWOODschen Versuche über den Einfluss verschiedener Gase auf die Zerlegung

---

[1]) RAMSPERGER, J. physical Chem. **34**, 669. 1930.

des Methyläthers und Acetons ein sehr grosses Interesse dar. Bei diesen Versuchen stossen wir auf eins der Grundprobleme der Kinetik, nämlich auf die Frage nach den Bedingungen des Energieaustausches der zusammenstossenden Molekeln unter Berücksichtigung der Struktur und der Grösse des Moleküls. Die beschriebene Wirkung des Druckes ist für die Mehrzahl der bis jetzt untersuchten monomolekularen Reaktionen charakteristisch. Eine Ausnahme bildet nur das Verhalten von N_2O_5, wo k nur unter 0·04 abzunehmen beginnt; hier kann jedoch infolge der bei kinetischen Untersuchungen bei tiefen Drucken unvermeidlichen Beobachtungsfehler diese Abnahme nicht als ganz bestätigt betrachtet werden. Derzeit bleibt noch die Frage offen, ob man im Falle von N_2O_5 nur eine in Richtung der kleineren Drucke stark verschobene Lage des kritischen Druckes hat oder ob man spezielle Annahmen machen muss (z. B. Reaktionsketten der anomal hohen Wirkungsquerschnitte usw.).

Die von FOWLER und RIDEAL[1]) gemachten Annahmen zur Erklärung der Konstanz von k für N_2O_5 scheint uns wenig wahrscheinlich zu sein. Es wäre sehr interessant, die Lage des kritischen Druckes für andere monomolekulare Reaktionen mit kleinem A zu untersuchen.

Die Wirkung der Verminderung von p auf k wird also in den meisten Fällen auf das Abschneiden des Gipfels der BOLTZMANNschen Verteilungskurve zurückgeführt. Dies entspricht dem Ersetzen von $e^{-\frac{A}{kT}}$ in der betreffenden Gleichung durch den Ausdruck $e^{-\frac{A}{kT}} - D$, wo D eine Grösse ist, die von der Natur des Gases, von A usw. abhängt.

Die Wirkung von fremden Gasen strebt die normale Verteilung wiederherzustellen. Von dieser Tatsache ausgehend, muss man erwarten, dass die Verminderung von k mit der Erniedrigung von B einer gewissen Grenze zustrebt, die dann erreicht ist, wenn die Zusammenstösse im Gas keine wesentliche Rolle mehr spielen und die Verteilung der Energie im Gas durch die Zusammenstösse mit den Gefässwänden unterhalten wird. Diese Grenze muss von den Gefässdimensionen und vielleicht auch von dem Wandmaterial abhängen.

Einen wesentlich anderen Charakter hat die Vergrösserung von k für stark komprimierte Gase und Flüssigkeiten. In diesem Falle kann man den Zerfall eines isolierten Moleküls nicht mehr in Betracht ziehen, weil die Übergangswahrscheinlichkeit sich im Falle der Nachbarmolekeln ändern muss. Dabei muss sich sowohl A als auch B

[1]) FOWLER und RIDEAL, Pr. Roy. Soc. **113**, 570. 1927.

verändern. Von diesem Standpunkt aus kann man gewisse Unterschiede zwischen Lösungsmitteln mit verschiedenen Dipolmomenten erwarten. Sehr wesentlich kann in manchen Fällen auch die Verminderung von Q in der Lösung auf Kosten der Lösungswärme sein. Es ist möglich, dass man einige Fälle der Ionenkatalyse in Lösungen auf die Wirkung des Feldes zurückführen kann.

6. Als eins der interessantesten Probleme der gegenwärtigen Kinetik erscheint die Frage nach den Ursachen und dem Mechanismus der Reaktionsbeschleunigung auf katalysierenden Oberflächen. Es scheint uns, dass bis jetzt die Rolle der spontanen monomolekularen Übergänge in den Prozessen dieses Typus nicht genug beachtet wurde; indessen ändert sich für das auf der Oberfläche eingetroffene Molekül die Wahrscheinlichkeit aller Übergänge (im allgemeinen nimmt sie zu), die man in den einfachsten Fällen als Übergänge ins Feld betrachten kann. Dabei kann die Adsorptionswärme für kleine Moleküle die Rolle des kompensierenden energetischen Effekts spielen, der die Zerlegung nach dem Auger-Schema möglich macht. In diesem Falle kann man sich die Dissoziation des Moleküls unter der Wirkung der Adsorptionskräfte so vorstellen, dass ein Atom sich auf der Oberfläche befestigt, das andere aber in den Volumen herausfliegt; das Molekül kann aber auch auf der Oberfläche in Gestalt eines freien Moleküls des zweidimensionalen Gases verbleiben. Im Falle von Molekülen, deren monomolekularer Zerfall schon in homogenen Medien möglich ist, kann man eine Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit (manchmal auch eine die Reaktionsrichtung bestimmende Wirkung) erwarten, derart, dass die algebraische Summe der Adsorptionswärmen des Ausgangsmoleküls q_a und der Reaktionsprodukte Σq_i als Charakteristik dienen kann.

Wie schon bei dem Beispiel der Ameisensäure erwähnt, können diese Vorstellungen in einzelnen Fällen zur Erklärung der selektiven Beschleunigung in einer der möglichen Reaktionsrichtungen durch die Oberfläche dienen.

Für den einfachsten Fall des monomolekularen Übergangs eines grossen auf der Oberfläche adsorbierten Moleküls drückt sich k durch die Gleichung

$$k = C' \cdot S \cdot e^{+\alpha(A'-Q)} \cdot e^{\frac{A'}{kT}}$$

aus, wo A' und Q die Aktivierungs- bzw. Reaktionswärme auf der Oberfläche, S die Oberfläche und C' eine Konstante ist. Darum kann man für katalytische monomolekulare Reaktionen dieselbe Ab-

hängigkeit zwischen B und A in der Gleichung für k erwarten, wie für homogene Reaktionen. Hier liegt augenscheinlich die Erklärung der von CREMER entdeckten[1]) sehr interessanten Gesetzmässigkeiten für die katalytische Zerlegung des Äthylalkohols und für die von GRIMM und SCHWAMMBACHER untersuchte katalytische Zerlegung des Chloräthyls[2]). Die von CREMER untersuchte Reaktion ist ein gutes Beispiel eines ganz kompensierten Prozesses; wie in der Tabelle 3 angeführt wurde, müssen die beiden möglichen Zerlegungen bei günstigen Bedingungen monomolekular vor sich gehen. Die GRIMMsche Reaktion ist etwas schlechter kompensiert, da die Reaktionswärme in der Gasphase ungefähr -17 kcal beträgt.

Beim Vergleich der Aktivierungswärmen und der Geschwindigkeitskonstanten, die für verschiedene in chemischer Hinsicht und bezüglich der Herstellungsmethoden ähnliche Katalysatoren erhalten worden sind, wurde eine für monomolekulare Reaktionen normale Beziehung zwischen A und B beobachtet:

$$k = C e^{\frac{A}{a}} e^{-\frac{A}{kT}},$$

wo C und a für jede Reaktionsgruppe konstante Grössen sind.

Dies ist gut aus den Daten für Al_2O_3 und In_2O_3 ersichtlich. Die Daten für die Oxyde der seltenen Erden halten wir nicht für überzeugend, denn bei der Unbestimmtheit der Oberflächengrösse der angewandten Pulver und bei den sehr kleinen Unterschieden von A kann man den Schwankungen der experimentellen Zahlen um viele Prozent keine Bedeutung zuschreiben. Ganz analoge Daten sind von GRIMM für die Katalyse auf der Oberfläche von Chloriden verschiedener Gruppen erhalten worden. Es scheint uns, dass die quantenmechanische Interpretation der Ergebnisse von GRIMM und CREMER einfacher und natürlicher als die Theorie von SCHWAB ist[3]). Es ist interessant zu bemerken, dass von unserem Gesichtspunkt aus die Hypothese der aktiven Zentren auf der Oberfläche zur Erklärung der beobachteten Effekte nicht notwendig ist und die beschleunigende Wirkung einer reinen kristallinischen Oberfläche ganz verständlich ist. Die Wirkung kleiner Mengen Promotor und Gifte widerspricht dieser Vorstellung nicht, da man für aktive Beimengungen grosse Wirkungs-

[1]) CREMER, E., Z. physikal. Ch. **144**, 121. 1929. [2]) GRIMM und SCHWAMMBACHER, Réunion int. de Chimie physique. Rapp. et discussions, S. 214, Paris 1929. [3]) SCHWAB, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 406. 1919.

querschnitte annehmen kann, so dass schon die Beimischung von sehr kleinen Mengen die Eigenschaften der ganzen Oberfläche verändern wird.

Schlussbemerkungen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir unsere Aufmerksamkeit nur auf die monomolekularen Reaktionen gerichtet. Doch sind die für diesen Fall aufgeworfenen Fragen für die chemische Kinetik in hohem Grade von allgemeiner Bedeutung. Die kompensierten Übergänge, die exponentielle Beziehung zwischen der Übergangswahrscheinlichkeit und der Höhe A über dem energetischen Niveau des Endzustands des Systems müssen eine allgemeine Bedeutung für die Kinetik der homogenen und heterogenen Reaktionen haben. Die monomolekularen Reaktionen lassen sich nur wegen der Stossunabhängigkeit des spontanen Übergangs der Moleküle und wegen der Möglichkeit, sich auf die Untersuchung der Übergänge in dem Gebiete des kontinuierlichen Spektriims zu beschränken etwas einfacher behandeln. Für die Reaktion von höherer Ordnung — bi- und trimolekulare Reaktionen — ist der normale Übergang nur bei der Teilnahme von zwei bzw. drei Molekülen möglich. Darum werden Anzahl und Dauer der Zusammenstösse sehr wesentliche Faktoren, obgleich der eigentliche Prozess des spontanen Übergangs eines Systems von zwei oder drei zusammenstossenden Molekülen sich in gar keiner Hinsicht wesentlich von dem normalen monomolekularen Zerfall unterscheidet.

Im Falle der Reaktionen von höherer Ordnung muss man die Übergangswahrscheinlichkeit als Funktion des Abstands von zwei zusammenstossenden Molekülen ansetzen. Da die Übergänge nur während der sehr kurzen Zeit möglich sind, in der die Moleküle sich in einem bestimmten Abstand voneinander befinden, so ist es verständlich, warum im Gegensatz zur monomolekularen Reaktion bei den Reaktionen von höherer Ordnung die beobachteten Geschwindigkeiten selbst für grosse Moleküle gleich oder sogar kleiner sind als der Anzahl der aktivierenden Zusammenstösse entspricht.

Wir wollen hier die Ableitung der entsprechenden kinetischen Gleichungen beiseite lassen und uns nur mit dem Hinweis begnügen, dass der hier entwickelte Standpunkt bezüglich der Reaktionen von höherer Ordnung den Zugang zur Lösung von konkreten chemischen Problemen eröffnet. Wir wollen als Beispiel den möglichen Reaktions-

mechanismus bei der Oxydation durch molekularen Sauerstoff betrachten. Schon die alten Arbeiten haben die Rolle der Superoxyde in den Prozessen dieses Typus betont, die hauptsächlich auf der gesetzmässigen stöchiometrischen Beziehung zwischen den Mengen der sich umwandelnden Komponenten in induzierten Reaktionen und auf der bewiesenen Existenz der Superoxyde bei vielen Oxydationsreaktionen beruht. Gegen diese Schema waren aber oft wichtige Einwände gemacht worden, und man betrachtete manchmal die Dissoziation des molekularen Sauerstoffs in Atome als die primäre Reaktion. Von dem hier entwickelten Standpunkt aus muss dieser Prozess, der die Aufwendung von 120 bis 130 kcal erfordert und ganz unkompensiert ist, aus der Betrachtung ausgeschlossen und durch die spontane Umgruppierung von zwei zusammengestossenen Molekülen (je ein Molekül O_2 und der oxydierten Substanz X) ersetzt werden.

Dabei ist der folgende, in der alten Superoxydtheorie postulierte, stark exothermische Prozess am wahrscheinlichsten: a) $X + O_2 = XO_2$ und b) $2XO_2 = 2XO + O_2$ oder eine Kette mit Teilnahme des primär gebildeten Superoxyds. Für den Wasserstoff gilt:

$$H_2 + O_2 = H_2O_2, \quad Q = +46 \text{ kcal}.$$

Gleichzeitig muss man in einigen Fällen auch die Möglichkeit des Prozesses c) $X + O_2 = XO + O$ und ferner $X + O = XO$ usw. zulassen. Für diesen Prozess ist Q merklich kleiner; z. B. gilt im Falle des Wasserstoffs:

$$H_2 + O_2 = H_2O + O, \quad Q = +5 \text{ kcal},$$

und darum muss er merklich seltener vor sich gehen; doch kann seine Rolle bei den Oxydationsprozessen wesentlich sein, wenn es sich um Fälle handelt, wo die Länge der durch freie Sauerstoffatome gebildeten Ketten viel grösser ist als die Länge der Ketten, die mit dem Molekül des Superoxyds beginnen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die spontanen quantenmechanischen Übergänge zwischen Zuständen mit gleicher Energie in Anwendung auf die Theorie der Kinetik monomolekularer Reaktionen a) nach dem Schema des Übergangs über die potentielle Energieschwelle und b) nach dem dem Auger-Effekt analogen Schema untersucht.

2. Beide Vorstellungen ergeben eine richtige Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der monomolekularen Reaktionen; die letzte Methode erlaubt ausserdem richtige Schlüsse auf

den Reaktionsmechanismus zu ziehen (wie auch die erste bei einigen Voraussetzungen), ermöglicht auch die richtige Abhängigkeit zwischen den grundlegenden kinetischen Konstanten in guter Übereinstimmung mit dem chemischen Material.

3. Die Bedingungen, die die Ordnung der Reaktion bestimmen, wurden aufgestellt und die erhaltenen Schlüsse zur Erklärung der Kinetik bekannter Reaktionen angewandt sowie die Ordnung von einigen noch nicht untersuchten kinetischen Reaktionen vorhergesagt.

4. Es wurde gezeigt, dass die empirische Abhängigkeit von Cremer nur einen Spezialfall der allgemeineren Gleichung der Kinetik monomolekularer Reaktionen darstellt, und dass man für ihre Erklärung keine neuen Hypothesen braucht.

5. Es wurden verschiedene mögliche Mechanismen der Oxydationsreaktionen des molekularen Sauerstoffs untersucht und gezeigt, dass die Theorie von Bach und Engler als die wahrscheinlichste erscheint.

Zum Schluss halten wir es für unsere angenehme Pflicht, Herrn Prof. J. Frenkel für sein ständiges Interesse und seine wertvollen Ratschläge bezüglich unserer Arbeit unseren herzlichen Dank auszusprechen.

Leningrad, Staatliches Physikalisch-technisches Institut.
Dezember 1929 bis März 1930.

Die optische Dissoziation des Quecksilber-2-bromids.

Von

Gerhard Jung und Werner Ziegler.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 30.)

Dampfförmiges $HgBr_2$ zerfällt bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 350\ \mu\mu$ bis $\lambda = 210\ \mu\mu$ in ein normales $HgBr$-Molekül und ein normales Br-Atom. Daraus ergibt sich die Dissoziationsarbeit des Prozesses $HgBr_2 = HgBr + Br$ zu 80 kcal.

Bei einer reaktionskinetischen Untersuchung über das Quecksilberbromid war die Kenntnis der Wärmetönung des Dissoziationsprozesses

$$HgBr_2 = HgBr + Br$$

für uns von Wichtigkeit. A. Terenin[1]) hat angenommen, dass dieser Zerfall einer Energiezufuhr von nur 41 kcal pro Mol bedürfe[2]). Wir wissen nicht, wie dieser Wert errechnet wurde, da keine calorimetrisch untersuchte Reaktion mit gasförmigem $HgBr$ bekannt ist. Es ist denkbar, dass man durch Gitterenergieabschätzungen etwas über die Wärmetönung $Hg + Br = HgBr$ und damit über die in Frage stehende Dissoziationsenergie erfahren kann. Bei der Unsicherheit solcher Schlüsse haben wir jedoch von einer derartigen Abschätzung abgesehen.

Nun kommt man zu dem von den Autoren errechneten Wert, wenn man, was sicher unrichtig ist, annehmen würde, dass die aus den Dampfdruckmessungen folgende Verdampfungswärme des Quecksilberbromürs die Verdampfung von $HgBr_{\text{fest}}$ zu $HgBr_D$ wiedergibt[3]). Dies zeigt die folgende thermochemische Rechnung:

[1]) A. Terenin, Z. Physik **44**, 713. 1927. [2]) H. Ootuka (Z. physikal. Ch. (B) **7**, 407. 1930) gibt für diese Dissoziation einen Wert von 55 ± 5 kcal pro Mol unter Berufung auf A. Terenin (Verh. opt. Inst. Leningrad **4**, 40. 1928) an. Die letztgenannte Arbeit von Terenin war uns bisher leider nicht zugänglich. [3]) Vgl. die gleichzeitig erscheinende Arbeit der Verfasser über die Dampfdrucke von Quecksilberbromür [Z. physikal. Ch. (A) **150**, 139. 1930].

$Hg_{fl} + {}^1/_2 Br_{2fl}$	$=$	$HgBr_{fest}$	$+24{\cdot}5$ [1])
Hg_{fl}	$=$	Hg_D	$-14{\cdot}77$ [2])
${}^1/_2 Br_{2fl}$	$=$	${}^1/_2 Br_{2D}$	$-\ 3{\cdot}56$ [3])
$HgBr_{fest}$	$=$	$HgBr_D$	$-19{\cdot}6$ [4])
${}^1/_2 Br_{2D}$	$=$	Br_D	$-23{\cdot}51$ [5])
$Hg_D + Br_D$	$=$	$HgBr_D$	$+46{\cdot}7$
$Hg_D + Br_{2D}$	$=$	$HgBr_{2D}$	$+48{\cdot}2$ [6])
Br_{2D}	$=$	$2\,Br_D$	$-47{\cdot}02$ [5])
$HgBr_{2D}$	$=$	$HgBr_D + Br_D$	$-48{\cdot}5$

Nun ist aber sicher die Voraussetzung einer ohne Zersetzung vor sich gehenden Verdampfung des Quecksilberbromürs unrichtig, wie unsere Dampfdichtemessungen im Verein mit den spektroskopischen Beobachtungen zeigen, nach denen im Dampf praktisch kein *HgBr* vorhanden ist. Dagegen lassen die optischen Beobachtungen direkt einen Schluss auf die fragliche Wärmetönung von *HgBr* + *Br* zu, und nach ihnen ist sie ganz bedeutend grösser als der in der Literatur angegebene Wert, sie beträgt nämlich 80 kcal.

Wir schliessen dies aus der Tatsache, dass wir ein von 350 $\mu\mu$ (81·4 kcal) nach kurzen Wellen sich erstreckendes Absorptionsspektrum des Quecksilber-2-bromids gefunden haben, in dem nach unserer Meinung das $HgBr_2$-Molekül in ein normales *HgBr* und ein normales *Br*-Atom zerfällt (siehe Fig. 1). Das weiter nach dem kurzwelligen Ultraviolett gelegene (von 210 $\mu\mu$ an entsprechend 136 kcal pro Mol), von A. Terenin entdeckte (loc. cit.) und gedeutete, kontinuierliche Absorptionsband entspricht offensichtlich einer Dissoziation in ein angeregtes *HgBr*-Molekül und ein normales Bromatom. Bei Bestrahlung mit Wellenlängen dieses Gebietes wird nämlich ein Spektrum emittiert, das aller Wahrscheinlichkeit nach dem *HgBr* zukommt

[1]) W. Nernst, Z. physikal. Ch. **2**, 23. 1888. [2]) W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 145. [3]) Andrews, Pogg. Ann. **75**, 501. 1848. Berthelot und Ogier, Ann. Chim. et Physique **30**, 400. 1883. [4]) Aus den Dampfdruckmessungen bei Annahme einer Verdampfung zu *HgBr*. Vgl. die gleichzeitig erscheinende Mitteilung der Verfasser über die Dampfdrucke und die Konstitution des Dampfes von *HgBr* [Z. physikal. Ch. (A) **150**, 139. 1930]. [5]) M. Bodenstein, Z. Elektrochem. **22**, 327. 1916. [6]) Aus der Bildungswärme des festen Salzes aus *Br* flüssig und *Hg* flüssig und den Verdampfungswärmen (siehe Landolt-Börnstein).

und das sich von ungefähr 510 bis 350 $\mu\mu$ erstreckt mit einem starken Maximum bei 505 $\mu\mu$ (56 kcal pro Mol). Macht man die Annahme, dass bei Bestrahlung mit Wellenlängen kleiner als 210 $\mu\mu$ ($>$ 136 kcal pro Mol) das $HgBr_2$-Molekül in ein normales Bromatom und eine $HgBr$-Molekel dissoziiert, die mit einer Energie angeregt ist, welche der Wellenlänge des Maximums der Fluoreszenzstrahlung entspricht, so würde sich daraus eine Wärmetönung von $136 - 56 = 80$ kcal pro Mol für den Zerfall des $HgBr_2$ in ein normales $HgBr$ und ein normales Bromatom ergeben. Das ist aber auch gerade diejenige Wärmetönung,

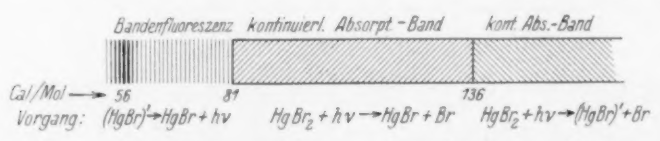


Fig. 1. Absorptions- und Fluorescenzspektrum von $HgBr_2$.

die man erhält, wenn man die langwellige Grenze (350 $\mu\mu$ entsprechend 81 kcal pro Mol) des von uns gefundenen Quecksilber-2-bromid-Absorptionsbandes als diejenige Wellenlänge ansieht, bei der noch gerade eine Quecksilber-2-bromid-Molekel in die normalen Bruchstücke $HgBr + Br$ zerfällt. Eine gewisse Schwierigkeit entsteht allerdings für die Deutung der kurzwelligeren Fluoreszenzbanden des $HgBr_2$, die Terenin beobachtete und die sich bis etwa 350 $\mu\mu$ erstrecken. Wir sehen keine andere Möglichkeit, als sie so zu erklären, dass eine Anhäufung von Anregungsenergie in irgendeiner Form stattfindet. Für diese Erklärung spricht vor allem das ganz ausgeprägte Maximum der Fluoreszenzstrahlung bei 505 $\mu\mu$, während die kurzwelligeren Banden sehr viel weniger intensiv sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für den uns zur Verfügung gestellten Spektrographen.

Greifswald, Physikal.-chem. Abt. d. Chem. Instituts.
August 1930.